

Forschungszentrum Jülich



Institut für Festkörperforschung

***Untersuchung von oxidischen
Isolationsmaterialien in hetero-
epitaktischen Bauelementen
auf der Basis von
Hochtemperatursupraleitern***

Ricardo Hojczyk

Jül-3645

***Untersuchung von oxidischen
Isolationsmaterialien in hetero-
epitaktischen Bauelementen
auf der Basis von
Hochtemperatursupraleitern***

Ricardo Hojczyk

Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3645
ISSN 0944-2952
Institut für Festkörperforschung Jül-3645
D82 (Diss. RWTH Aachen)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland
☎ 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · e-mail: zb-publikation@fz-juelich.de

Inhalt in kürze:

Elektronische Bauelemente auf der Basis von Hochtemperatursupraleitern bestehen aus epitaktischen Schichtsystemen, in welchen supraleitende und nichtsupraleitende Schichten Grenzflächen miteinander bilden. Aufgrund der kurzen Kohärenzlänge der Hochtemperatursupraleiter werden die elektrischen Eigenschaften dieser Bauelemente maßgeblich durch die Beschaffenheit der Grenzflächen bestimmt. Damit der Ordnungsparameter an der Grenzfläche nicht stark absinkt, sollte das nichtsupraleitende Material einen hohen Grad an struktureller und chemischer Kompatibilität mit $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ besitzen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die oxidischen Verbindungen $\text{La}_2\text{CuO}_{4+d}$, $\text{LaBa}_2\text{Cu}_2\text{NbO}_8$, $\text{PrBa}_2\text{Cu}_2\text{NbO}_8$, $\text{GdSr}_2\text{Cu}_2\text{RuO}_8$ und BaTbO_3 aufgrund ihrer hohen strukturellen und chemischen Kompatibilität mit $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ für eine Verwendung in supraleitenden Bauelementen untersucht. In heteroepitaktischen Schichtsystemen aus $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ und BaTbO_3 sind zwei Typen von Grenzflächen beobachtet worden. Der eine Grenzflächentyp war durch eine intrinsische, ultradünne Pufferschicht gekennzeichnet, welche die große Gitterfehlpassung von 10 % durch variable Atomabstände innerhalb ihrer Atomreihen abbaut. Im Gegensatz hierzu sind für den anderen Grenzflächentyp lokalisierte Fehlpassungsversetzungen beobachtet worden. Es wurden Feldeffektbauelemente mit einer Gate-Isolation aus BaTbO_3 hergestellt. In diesen Bauelementen konnte in einer Schicht aus 6 Einheitszellen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ durch Anlegen einer elektrischen Spannung die Sprungtemperatur um 1 - 2 K verschoben werden. In Josephson-Rampenkontakten ist BaTbO_3 als Barriere sowohl auf naßchemisch geätzten, als auch auf ionengeätzten Rampen verwendet worden. Die $I_c R_N$ -Produkt betrug für die chemisch geätzten Rampen typischerweise 0,25 mV bei 77 K und etwa 1 mV bei 25 K. Die Josephson-Kontakte mit ionengeätzter Rampe hatten typische Werte von 0,1 mV bei 65 K und 1 mV bei 4,2 K. Für beide Kontakttypen wurde für eine 10 nm dicke BaTbO_3 -Barriere ein mit fallender Temperatur abnehmender normalleitender Widerstand beobachtet. Für die chemisch geätzten Rampenkontakte wurden bei Einstrahlung von Mikrowellen Shapiro-Stufen in den Strom-Spannungs-Kennlinien beobachtet, die charakteristische Spannung betrug typischerweise 0,2 mV bei 77 K.

Abstract:

New Insulating Materials for High- T_c Superconductor Device Applications

Most of high- T_c superconductor devices contain at least one interface between $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ and a non-superconducting material. Due to the short coherence length of high- T_c compounds the electrical properties of these devices are sensitive to the quality of the interface. In order to avoid a suppression of the order parameter near the interface the selected non-superconducting material should have a high degree of structural and chemical compatibility with $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. The insulating materials, which were selected from the viewpoint of structural and chemical compatibility, are $\text{La}_2\text{CuO}_{4+d}$, $\text{LaBa}_2\text{Cu}_2\text{NbO}_8$, $\text{PrBa}_2\text{Cu}_2\text{NbO}_8$, $\text{GdSr}_2\text{Cu}_2\text{RuO}_8$, and BaTbO_3 . Thin films of these materials were prepared with high-pressure sputtering technique in pure oxygen. The structural and electrical properties of these films were investigated. The growth morphology of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}/\text{BaTbO}_3/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ multilayer films were investigated by high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM). Depending on the deposition temperature two types of interface between $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ and BaTbO_3 were found. At relatively high deposition temperatures the misfit strain is mainly restricted to a narrow (smaller 1 nm) interface layer, whereas at lower temperature a semi coherent interface with well-localized misfit dislocations was observed. Insulating properties of BaTbO_3 were successfully tested for crossovers in multilayer devices. Furthermore field effect devices and Josephson junctions using BaTbO_3 as dielectric or barrier material have been investigated. The field effect devices consist of a 6 nm thick $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ layer as a drain source channel which was covered by a 150 nm thick BaTbO_3 gate insulator. The temperature dependance of the drain-source resistance was measured for different gate voltages. The critical temperature of the drain-source channel was shifted of about 1-2 K due to the gate voltage. The ramp-type Josephson junctions included chemically as well as ion beam etched ramp-edges. In both cases the normal resistance decreases with decreasing temperature for a barrier thickness of 10 nm. For chemically etched junctions well defined Shapiro steps and a characteristic voltage of about 0,2 mV at 77 K were observed.

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
1. Isolationsmaterialien für elektronische Bauelemente auf der Basis von Hochtemperatursupraleitern	3
1.1. Wichtige Eigenschaften der Hochtemperatursupraleiter.	3
1.2. Gegenstand der vorliegenden Arbeit	5
1.2.1. Elektronische, supraleitende Bauelemente	5
1.2.2. Metallische, halbleitende und isolierende Schichten	6
1.2.3. Die Grenzflächen zwischen den nichtsupraleitenden Material und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$	7
1.2.4. Ziel und Vorgehensweise in der vorliegenden Arbeit	8
1.3. Substitution von Kationen des Hochtemperatursupraleiters $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. .	10
1.3.1. Substitution von Ba durch Sr	10
1.3.2. Substitution von Cu	10
1.3.3. Substitution von Y	12
1.3.4. Zusammenfassung der Diskussion über die Substitution	14
2. Josephon-Effekte und Feldeffektbauelemente	15
2.1. Die Josephson-Gleichungen	15
2.2. Strom-Spannungs-Kennlinie eines SIS-Kontaktes	18
2.3. Größe des kritischen Stromes I_c	19
2.4. Magnetfeldabhängigkeit des kritischen Stromes I_c	20
2.5. "Resistively-shunted junction"-Modell	22
2.6. SNS-Kontakte und Proximity-Effekt	24
2.7. Feldeffekt	28
2.7.1. Feldeffekt in Metallen	28
2.7.2. Feldeffekt in Supraleitern	30
3. Herstellung der Dünnschichten	33
3.1. Überblick über Depositionsverfahren	33
3.2. Die Kathodenzerstäubung	33
3.2.1. Sputtern mit Sauerstoff	34
3.2.2. Die Sputterparameter	35
3.2.3. Das rf-Sputtern	36
3.3. Die Dreikopfsputteranlage	37
4. Charakterisierungsmethoden	41
4.1. Charakterisierung der Mikrostruktur	41
4.1.1. Rutherforddrückstreuung	41

4.1.2. Röntgendiffraktometrie	42
4.1.3. Hochauflösende Elektronenmikroskopie	45
4.2. Spezifischer Widerstand bei Raumtemperatur	46
5. Sauerstoffdotierung von $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ -Dünnschichten	47
5.1. Struktur und Eigenschaften von $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$	47
5.1.1. Doping von $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ mit Erdalkalimetallen	47
5.1.2. Dotierung von $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ mit Sauerstoff	48
5.1.3. Verschiedene Oxidationsverfahren	48
5.1.4. Die Kristallstruktur von $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$	49
5.2. Herstellung und Charakterisierung der $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ -Dünnschichten.	51
5.3. Widerstandsverhalten und Sauerstoffdotierung	53
5.4. Heteroepitaxie mit $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$	56
5.5. Diskussion der Ergebnisse für $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ -Dünnschichten	60
6. Epitaktisches Wachstum von Phasen des Strukturtyps $\text{LaBa}_2\text{Cu}_2\text{TaO}_8$	63
6.1. Eigenschaften der Phasen des Strukturtyps $\text{LaBa}_2\text{Cu}_2\text{TaO}_8$	63
6.1.1. Die Kristallstruktur von $\text{LaBa}_2\text{Cu}_2\text{TaO}_8$	63
6.1.2. Herstellung der 1221-Phasen	65
6.2. Elektronische Eigenschaften der 1221-Phasen	65
6.3. Elektrische Eigenschaften von $\text{GdSr}_2\text{Cu}_2\text{RuO}_{8-\delta}$	66
6.4. Untersuchung des Wachstums für $\text{LaBa}_2\text{Cu}_2\text{NbO}_8$, $\text{PrBa}_2\text{Cu}_2\text{NbO}_8$ und $\text{GdSr}_2\text{Cu}_2\text{RuO}_{8-\delta}$	66
6.4.1. Targetmaterialien und Auswahl der Substrate	66
6.4.2. Prinzipielle Vorgehensweise bei der Optimierung der Sputterparameter	67
6.4.3. Ergebnisse für $\text{LaBa}_2\text{Cu}_2\text{NbO}_8$ und $\text{PrBa}_2\text{Cu}_2\text{NbO}_8$	67
6.4.4. Interpretation der Strukturuntersuchung von $\text{LaBa}_2\text{Cu}_2\text{NbO}_8$ und $\text{PrBa}_2\text{Cu}_2\text{NbO}_8$	72
6.5. Wachstum von $\text{GdSr}_2\text{Cu}_2\text{RuO}_{8-\delta}$ -Dünnschichten	72
6.6. Elektrisches Widerstandsverhalten der $\text{GdSr}_2\text{Cu}_2\text{RuO}_{8-\delta}$ -Dünnschichten . .	73
6.7. Diskussion der Ergebnisse	75
7. Verwendung von BaTbO_3 -Dünnschichten in epitaktischen Schichtsystemen. . . .	77
7.1. BaTbO_3 und verwandte Perowskite	71
7.1.1. Herstellung der Pulver und chemische Stabilität	79
7.1.2. Ionische Kompatibilität von Ce, Pr und Tb in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$	79
7.2. Herstellung von BaTbO_3 -Dünnschichten	83
7.2.1. Das BaTbO_3 -Target	83
7.2.2. Schichtherstellung	83
7.2.3. Herstellung von Schichtsystemen aus BaTbO_3 und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. .	85
7.2.4. Strukturuntersuchung der heteroepitaktischen Schichtsysteme . . .	87
7.2.5. Untersuchung der Grenzflächen zwischen BaTbO_3 und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$.	87
7.3. Untersuchung der elektrischen Transporteigenschaften von BaTbO_3 -Schichten	93

7.3.1. Herstellung der Leiterbahnüberkreuzungen	93
7.3.2. Transporteigenschaften der Leiterbahnen	94
7.3.3. Elektrische Transporteigenschaften der BaTbO ₃ -Isolation	94
7.4. Untersuchung der Transporteigenschaften von dünnen YBa ₂ Cu ₃ O _{7-x} -Schichten	96
7.5. Feldeffektbauelemente mit BaTbO ₃ -Gate-Isolation	99
7.5.1. Aufbau und Herstellung der Feldeffektbauelemente	100
7.5.2. Der Drain-Source-Widerstand R _{DS} und die Gate-Isolation	100
7.5.3. Der Einfluß des elektrischen Feldes auf den Drain-Source-Widerstand	102
7.6. Herstellung von Rampenkontakten mit BaTbO ₃ -Barriere	108
7.6.1. Aufbau der Rampenkontakte	108
7.6.2. Chemisch geätzte Rampenkontakte	108
7.6.3. Ionengeätzte Rampenkontakte	113
7.6.4. Der Grenzflächenwiderstand	118
7.7. Diskussion	120
 8. Zusammenfassung	 133
 Anhang A: Die Targetpräparation.	 137
Anhang B: Herstellung der Dünnschichten	138
Anhang C: Mikrostrukturierung	139
C.1. Die Photolithographie	139
C.2. Der Ätzprozeß	140
C.3. Experimentelle Durchführung der Strukturierung	140
Anhang D: Herstellung eines Josephson-Kontaktes	141
Anhang E: Die Sauerstoffbeladungsapparatur	143
Anhang F: Substratmaterialien	144
 Bibliographie.	 145

„Vor der Erkenntnis haben die Götter den Fleiß gesetzt“

Horaz, geb. 65 v. - gest. 8 v. Chr.

Einleitung

Josephson-Kontakte und supraleitende Feldeffektbauelemente sind Grundelemente einer integrierten Schaltungselektronik auf der Basis von Hochtemperatursupraleitern. In Josephson-Kontakten sind zwei supraleitende Elektroden von einer nichtsupraleitenden Barriere getrennt. Die Cooper-Paare können aufgrund ihrer Welleneigenschaften durch die Barriere tunneln, wodurch ein supraleitender Strom durch die nichtsupraleitende Barriere fließen kann. In supraleitenden Feldeffektbauelementen beeinflusst ein starkes elektrisches Feld die Ladungsträgerdichte des Supraleiters, wodurch seine Sprungtemperatur und sein kritischer Strom verändert werden können.

Elektronische Bauelemente auf der Basis von Hochtemperatursupraleitern bestehen aus heteroepitaktischen Schichtsystemen, in welchen supraleitende und nichtsupraleitende Schichten Grenzflächen miteinander bilden. In Josephson-Kontakten werden die Grenzflächen zwischen der Tunnelbarriere und den supraleitenden Elektroden gebildet. Strukturelle Defekte an den Grenzfläche können den Ordnungsparameter reduzieren. Der supraleitende Strom durch die Barriere wird geschwächt, bzw. es tritt überhaupt kein Tunnelstrom mehr auf. In Feldeffektbauelementen ist eine dünne supraleitende Schicht durch eine Isolationsschicht von der Steuerelektrode des Bauelements getrennt. Das von der Steuerelektrode aufgebaute elektrische Feld dringt in den Supraleiter im Bereich seiner elektrischen Abschirmlänge ein. Die elektrische Abschirmlänge der Hochtemperatursupraleiter beträgt etwa einige Nanometer, sie ist damit zwar deutlich größer als für Metalle und klassische Supraleiter, aber wesentlich kleiner als für Halbleiter. Ein merklicher Einfluß des elektrischen Feldes auf die Transporteigenschaften der supraleitenden Schicht kann nur dann erfolgen, wenn diese nicht viel dicker als die Abschirmlänge ist.

Diese beiden Beispiele für supraleitende Bauelemente zeigen, daß die elektrischen Eigenschaften der Bauelemente nur dann die supraleitenden Eigenschaften der Hochtemperatursupraleiter ganz ausschöpfen können, wenn diese an der Grenzfläche nicht degradiert sind. Für die Realisierung von Bauelementen auf der Basis von Hochtemperatursupraleitern bedeutet dies, daß aufgrund der kurzen Kohärenzlänge das supraleitende Material bis unmittelbar an die Grenzfläche in seinen supraleitenden Transporteigenschaften nicht reduziert werden darf. Wegen der kurzen Kohärenzlänge können schon Zwillingsgrenzen und Kleinwinkelkorngrenzen den kritischen Strom schwächen. Gitterspannungen, welche an der Grenzfläche durch Fehlpassungsversetzungen entstehen, können den Sauerstoffgehalt oder die Sauerstoffordnung ändern, wodurch der Ordnungsparameter des Supraleiters abnehmen kann. Von vielen Ionen ist bekannt, daß sie bei einer Dotierung in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ die Sprungtemperatur senken können, was beispielsweise durch eine dotierende Wirkung auf die CuO_2 -Ebenen oder durch eine Änderung der Sauerstoffkonzentration erfolgen kann. Werden in Bauelementen Materialien verwendet, die solche Ionen enthalten, können während des Wachstums der einzelnen Schichten für das relativ hohe Temperaturen notwendig sind, Ionen in den Hochtemperatursupraleiter diffundieren und seine supraleitenden Eigenschaften schädigen. Aus den genannten Gründen ist die Auswahl des nichtsupraleitenden Materials für eine Integration in ein elektronisches Bauelement auf der Basis von Hochtemperatursupraleitern von entscheidender Bedeutung.

Neben Materialien mit einer metallischen Leitfähigkeit werden für viele Bauelemente elektrisch halbleitende und isolierende Materialien verwendet, beispielsweise als Gate-Oxid in supraleitenden Feldeffekttransistoren oder als Isolation zwischen Leiterbahnen. Besonders hohe Anforderungen an die Grenzfläche werden zwischen Barriere und supraleitenden Elektroden in Josephson-Kontakten gestellt. Elektrisch halbleitende oder isolierende Barrieren dürfen nur wenige Nanometer dick sein, während metallische Barrieren deutlich dicker sein können.

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die physikalische Untersuchung von elektrisch halbleitenden und isolierenden Materialien für eine Verwendung in supraleitenden Bauelementen auf der Basis von Hochtemperatursupraleitern. Hierzu wurden fünf oxidische Materialien für eine mögliche Verwendung in supraleitenden Bauelementen mit $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ untersucht. Es sind dies die Verbindungen $\text{LaBa}_2\text{Cu}_2\text{NbO}_8$, $\text{PrBa}_2\text{Cu}_2\text{NbO}_8$, $\text{GdSr}_2\text{Cu}_2\text{RuO}_8$, $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ und BaTbO_3 .

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in sieben Kapitel. Im Kapitel 1 werden zunächst die für die supraleitenden Bauelemente relevanten Eigenschaften des Hochtemperatursupraleiters $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ vorgestellt. Die physikalischen Grundlagen der Josephson-Kontakte und der Feldeffektbauelemente werden im Kapitel 2 diskutiert. Zur Herstellung der epitaktischen Dünnschichten aus $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ und den nichtsupraleitenden Materialien wurde das Hochdrucksputterverfahren verwendet, das im Kapitel 3 beschrieben ist. Im Rahmen der Arbeit wurde eine Sputteranlage entwickelt, mit der heteroepitaktische Schichtsysteme aus drei oxidischen Verbindungen hergestellt werden konnten. Die verwendeten Methoden zur strukturellen und elektrischen Charakterisierung der Dünnschichten und Bauelemente werden im Kapitel 4 beschrieben.

In Kapitel 5 wird die Herstellung von $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ -Dünnschichten und deren Beladung mit atomarem Sauerstoff geschildert. Zudem wurde die Heteroepitaxie mit $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ untersucht. Die Wachstumsuntersuchungen von $\text{LaBa}_2\text{Cu}_2\text{NbO}_8$, $\text{PrBa}_2\text{Cu}_2\text{NbO}_8$ und $\text{GdSr}_2\text{Cu}_2\text{RuO}_8$ werden im Kapitel 6 geschildert. Es konnten erstmalig $\text{GdSr}_2\text{Cu}_2\text{RuO}_8$ -Dünnschichten hergestellt werden. Die Herstellung von BaTbO_3 -Dünnschichten und Heterostrukturen mit $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ werden im Kapitel 7 dargestellt. Untersuchungen der Grenzfläche zwischen BaTbO_3 und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ mit Transmissionselektronenmikroskopie haben gezeigt, daß BaTbO_3 nahezu defektfreie Grenzflächen mit $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ bilden kann. Aufgrund der strukturellen und chemischen Eigenschaften von BaTbO_3 konnte dieses Perowskit dann erfolgreich als Tunnelbarriere in Josephson-Rampenkontakten und als Gate-Isolation in Feldeffektbauelementen eingesetzt werden.

Isolationsmaterialien für epitaktische Bauelemente auf der Basis von Hochtemperatursupraleitern

Nach kurzer Einführung in das Gebiet der Hochtemperatursupraleiter werden die Anforderungen für nichtsupraleitende Materialien diskutiert, die sie für eine Integration in elektronische Bauelemente auf der Basis von Hochtemperatursupraleitern erfüllen müssen.

1.1 Wichtige Eigenschaften der Hochtemperatursupraleiter

Im Jahr 1986 beobachteten Bednorz und Müller [1] in der keramischen Verbindung $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ unterhalb von 35 K supraleitende Eigenschaften. Nur wenige Monate später haben Wu et al. [2] mit $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ einen Supraleiter entdeckt, dessen Sprungtemperatur mit über 90 K deutlich oberhalb von 77 K, der Siedetemperatur von flüssigen Stickstoff, liegt. Das System $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$ stellt für $n = 3$ den Supraleiter mit der zur Zeit höchsten Sprungtemperatur von 133 K. Für die neuen Supraleiter wird in der Literatur der Begriff *Hochtemperatursupraleiter* verwendet.

Das strukturelle Merkmal der Hochtemperatursupraleiter ist ihre ausgeprägte Schichtstruktur, die mindestens eine CuO_2 -Ebene in der Einheitszelle enthält. Strukturell weisen diese Supraleiter eine enge Verwandtschaft zu den Perowskiten auf, wie am Beispiel des Hochtemperatursupraleiters $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ und dem Perowskit BaTiO_3 diskutiert werden soll.

In Abb. 1a ist die Struktur des Perowskits BaTiO_3 dargestellt. Sie enthält mit Ba^{2+} und Ti^{4+} zwei Metallionen unterschiedlicher Größe. Das relativ kleine Ti^{4+} -Ion besetzt die Ecken der Elementarzelle, während das größere Ba^{2+} -Ion im Zentrum der Elementarzelle liegt. Die Sauerstoffionen sind auf den Kantenmitten angeordnet, folglich ist das Ti^{4+} -Ion oktaedrisch von 6 Sauerstoffionen umgeben, während das Ba^{2+} -Ion von 12 Sauerstoffionen umgeben ist.

Zum Vergleich hierzu ist in Abb. 1b die Einheitszelle des Hochtemperatursupraleiters $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ dargestellt, die man sich anschaulich aus drei übereinandergestapelten, sauerstoffdefizienten Perowskitkuben entstanden denken kann. In dieser Verbindung liegen die relativ großen Metallionen Y^{3+} und Ba^{2+} zentral in den jeweiligen, fiktiven Perowskitkuben, während die kleineren Cu-Ionen die Eckplätze der Perowskitkuben besetzen. Benachbarte CuO_2 -Ebenen sind demnach durch eine Lage Y-Atome getrennt. Die Einheitszelle wird entlang der c-Achse durch CuO-Ketten abgeschlossen, die die Richtung der b-Achse definieren. Ausgehend von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ($x = 0$) kann durch eine gezielte Temperbehandlung der Sauerstoff der CuO-Ketten entfernt werden, während der Sauerstoffgehalt der übrigen Ebenen, also der BaO-Ebenen und der CuO_2 -Ebenen, nahezu unverändert bleibt. Die Verbindung hat dann mit $x = 1$ die Zusammensetzung $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ und zeigt keine supraleitenden Eigenschaften mehr.

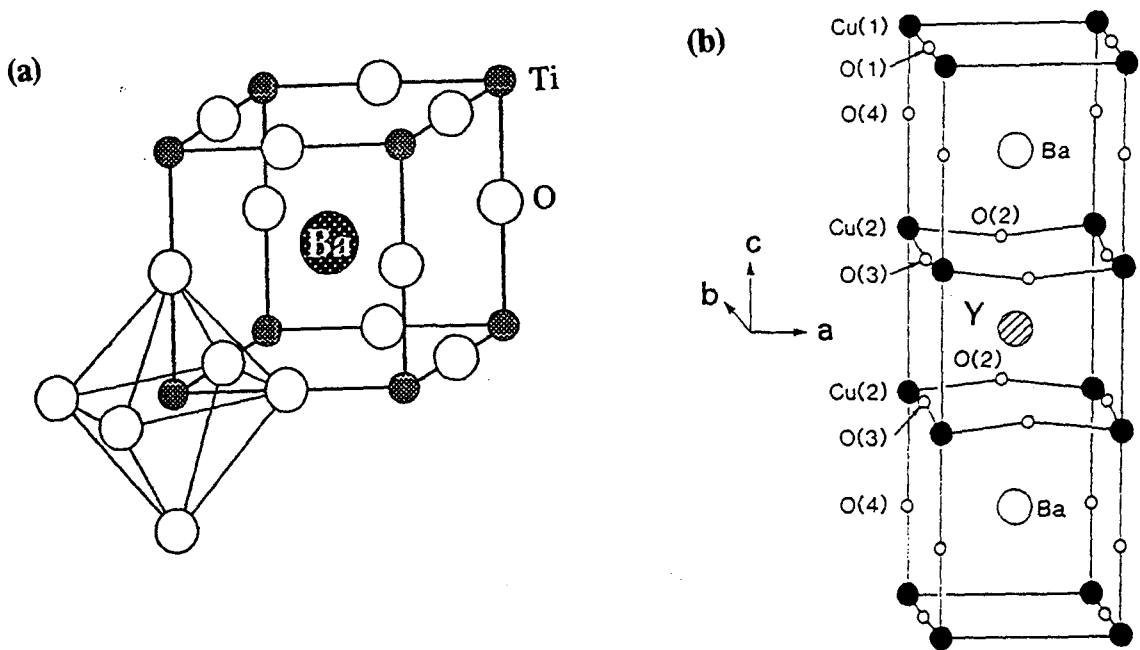


Abb. 1 (a) Einheitszelle von BaTiO_3 , (b) Einheitszelle von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$.

Die Abhängigkeit der supraleitenden Sprungtemperatur und der Gitterkonstanten vom Sauerstoffgehalt in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ist in Abb. 2 nach Cava et al. [3] dargestellt. Dabei stellt sich die maximale Sprungtemperatur von 92 K für $x = 0$ ein. Da jetzt der Sauerstoffgehalt in der Verbindung maximal ist, spricht man vom "vollbeladenem Zustand". In diesem Bereich, dem sogenannten 90 K-Plateau, wie auch im 60 K-Plateau zwischen $0,4 < x < 0,6$, ändert sich die Sprungtemperatur nur relativ geringfügig mit fortschreitendem Sauerstoffentzug. Für $x = 0,65$ verliert das Kuprat seine supraleitenden Eigenschaften und nimmt eine tetragonale Struktur an. Wegen des Aufbaus der Einheitszelle aus drei Perowskitkuben, ist die c-Achse etwa dreimal so lang wie die a- bzw. b-Achse. Aufgrund der Orthorhombizität durch die bei voller Sauerstoffbeladung etwa 2 % längere b-Achse sind Einkristalle zur Verringerung ihrer inneren Spannungen im allgemeinen durch den Wechsel der a- und b-Achsen verzwillingt. Dünne Schichten aus diesem Material zeigen das gleiche Verhalten.

Die anisotrope Kristallstruktur ist für eine starke Richtungsabhängigkeit nahezu aller physikalischen Eigenschaften verantwortlich. So ist beispielsweise der normale Widerstand entlang der c-Achse rund 20 mal größer als in der a-b-Ebene. Die Kohärenzlänge beträgt in Richtung der c-Achse weniger als 1 nm, ist also kleiner als der Gitterparameter in dieser Richtung, während sie in a-b-Richtung immerhin noch einen Wert von 2-3 nm annimmt. Im Vergleich hierzu sind die Kohärenzlängen der klassischen Supraleiter deutlich größer. Beispielsweise beträgt die Kohärenzlänge für Blei etwa 90 nm und für Aluminium 1600 nm [4]. Aufgrund der isotropen Struktur der klassischen Supraleiter zeigen ihre physikalischen Eigenschaften keine Richtungsabhängigkeit.

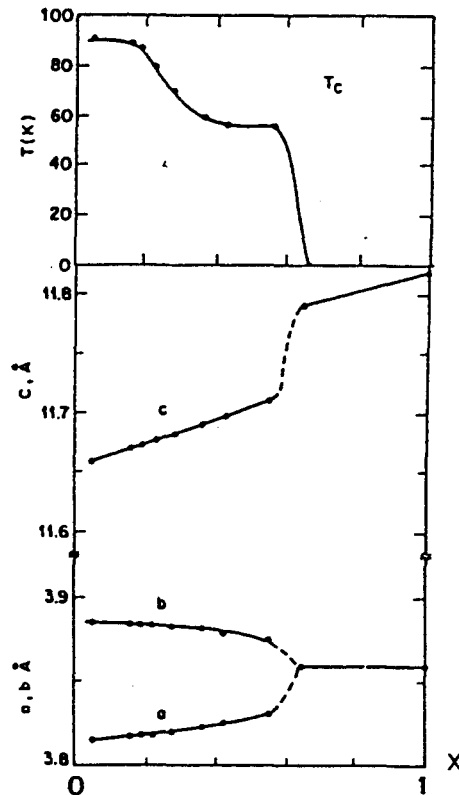


Abb. 2 Verlauf der Sprungtemperatur und der Gitterparameter von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt.

1.2. Gegenstand der vorliegenden Arbeit

1.2.1. Elektronische, supraleitende Bauelemente

Epitaktische Multilagensysteme aus supraleitenden und nichtsupraleitenden Schichten bilden die Grundlage für Bauelemente der Supraleitungselektronik. Beispiele für solche Bauelemente sind Josephson-Kontakte, SQUIDs und Feldeffekttransistoren. Die nichtsupraleitenden Materialien haben unter anderem die Funktion einer elektrisch isolierenden Schicht in Feldeffektbauelementen, eines Barrierenmaterials in Josephson-Kontakten, einer Passivierung oder einer Diffusionssperre. Desweiteren werden nichtsupraleitende Materialien als Substrat oder als Pufferschichten zwischen Substrat und dem eigentlichen Bauelement eingesetzt. Für den Josephson-Kontakt und den supraleitenden Feldeffekttransistor werden die auftretenden Phänomene im *Kapitel 2* diskutiert, eine darüberhinausgehende Darstellung der supraleitenden Bauelemente findet sich in [34].

Stellvertretend für die Klasse der Hochtemperatursupraleiter wird in den folgenden Abschnitten oft $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ genannt, da es zur Zeit der weitverbreiteste Hochtemperatursupraleiter für Dünnschichtanwendungen ist, und auch in der vorliegenden Arbeit ausschließlich verwendet wurde.

1.2.2. Metallische, halbleitende und isolierende Schichten

Es gibt eine Vielzahl von nichtsupraleitenden Materialien, welche in elektronischen Bauelementen auf der Basis von Hochtemperatursupraleitern eingesetzt werden. Eine Klassifizierung dieser Materialien kann über das von ihnen gezeigte elektrische Leitfähigkeitsverhalten erfolgen. Man unterscheidet demnach metallische, halbleitende und isolierende Schichten. Bei der Auswahl eines Barrierenmaterials mit metallischer Leitfähigkeit ist eine geringe Differenz der Fermigeschwindigkeiten zwischen diesem Material und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ wichtig, da an der Grenzfläche unterschiedliche Fermigeschwindigkeiten den Ordnungsparameter des Supraleiters senken können. So wurden in Josephson-Kontakten mit Elektroden aus $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ und Barrieren aus Au bzw. Ag relativ hohe Grenzflächenwiderstände zwischen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ und den Edelmetallen beobachtet [222,223,224], deren Ursache zumindest teilweise auf die große Differenz der Fermigeschwindigkeiten zwischen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ und den Edelmetallen zurückzuführen ist [37]. Während die Fermigeschwindigkeit von Ag bzw. Au etwa $1,4 \times 10^6$ m/s beträgt, ist sie für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ mit $1,4 \times 10^5$ m/s deutlich kleiner. In Josephson-Kontakten mit $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ wurden dann SrRuO_3 und CaRuO_3 als metallische Barriere verwendet, da die jeweilige Fermigeschwindigkeit dieser Oxide, die etwa $2,4 \times 10^5$ m/s beträgt, deutlich besser mit der Fermigeschwindigkeit von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ übereinstimmt, als es bei den Edelmetallen der Fall ist. Allerdings waren auch bei diesen Josephson-Kontakten die normalleitenden Widerstände deutlich größer als man aufgrund der metallischen Leitfähigkeit von SrRuO_3 oder CaRuO_3 erwartete [208,209]. Als eine mögliche Ursache für den beobachteten hohen Grenzflächenwiderstand zwischen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ und den beiden Ruthenaten wurden von mehreren Arbeitsgruppen [179,210] sauerstoffverarmte $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Bereiche an der Grenzfläche zur Barriere vermutet.

Gegenstand der vorliegenden Arbeit sind halbleitende und isolierende Schichten in supraleitenden Bauelementen mit $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Anders wie bei den Josephson-Kontakten mit metallischer Barriere, bei denen Barrierendicken von über 30 nm möglich sind, dürfen Barrieren aus elektrisch halbleitenden oder gar isolierenden Materialien, man spricht in diesem Fall von SIS-Kontakten, nur wenige Nanometer dick sein, damit überhaupt ein supraleitender Tunnelstrom durch die Barriere fließen kann. Die Untersuchung von elektrisch halbleitenden bzw. isolierenden Verbindungen für supraleitende Bauelemente konzentrieren sich auf zwei Materialklassen. Die eine Klasse orientiert sich an der Struktur von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Man versucht von dieser Struktur ausgehend durch gezielte Ersetzung und Dotierung einer oder mehrerer Ionensorten die supraleitenden bzw. metallischen Eigenschaften zu unterdrücken. Beispiele hierfür sind $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ [163,214,217] oder $\text{PrBa}_2\text{Cu}_{3-z}\text{Ga}_z\text{O}_{7-x}$ [207,225]. Die zweite Klasse umfaßt Perowskite bzw. perowskitähnliche Verbindungen wie SrTiO_3 [183,219], NdGaO_3 [220] oder $\text{Sr}_2\text{AlTaO}_6$ [226].

Obwohl eine Vielzahl von halbleitenden und isolierenden Materialien in supraleitenden Bauelementen untersucht worden sind, weisen die Bauelemente noch nicht die elektrischen Eigenschaften auf, wie sie aufgrund der physikalischen Eigenschaften der Hochtemperatursupraleiter möglich wären. Beispielsweise ist es in Feldgelungen, deren Kanal aus einem Hochtemperatursupraleiter besteht, bisher nicht dabei die supraleitenden Transporteigenschaften des Kanals stark degradieren. Erhöht

man die Schichtdicke des Kanals, verbessern sich zwar seine Transporteigenschaften, gleichzeitig nimmt aber der Einfluß des elektrischen Feldes auf die Leitfähigkeit des Kanals ab, wodurch der Transistor seine Verstärkung verliert. Dieses wird im *Kapitel 2* diskutiert. Bisher ist in der Literatur auch nicht von SIS-Kontakten auf der Basis von Hochtemperatursupraleitern mit künstlicher Barriere berichtet worden, deren Strom-Spannungs-Kennlinien den für SIS-Kontakte typischen hysteretischen Verlauf zeigen. Robertazzi et al. [218] haben Josephson-Kontakte mit 4 nm dicken MgO-Barrieren hergestellt. Die Strom-Spannungs-Kennlinien waren allerdings nicht hysteretisch und zeigten unerwartet hohe kritische Ströme von $0,3 \text{ mA}/\mu\text{m}^2$. Als mögliche Ursache wurden von der genannten Arbeitsgruppe Kurzschlüsse in der Barriere nicht ausgeschlossen. Laibowitz et al. [219] haben Josephson-Kontakte mit Barrieren aus SrTiO_3 hergestellt, Grundler et al. [220] berichten von Josephson-Kontakten mit NdGaO_3 -Barriere. Allerdings wurden auch in diesen Arbeiten die hysteretischen Strom-Spannungs-Kennlinien für SIS-Kontakte nicht beobachtet.

1.2.3. Die Grenzfläche zwischen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ und dem nichtsupraleitenden Material

Ein zentrales Problem bei der Realisierung von supraleitenden, elektronischen Bauelementen stellen die Grenzflächen zwischen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ und dem nichtsupraleitenden Material dar. An der Grenzfläche sollten die supraleitenden Eigenschaften von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ nicht schlechter als in Schichtbereichen fernab von der Grenzfläche sein. Dieses gilt im besonderem Maß, wenn das nichtsupraleitende Material als dünne Barriere in Josephson-Kontakten verwendet werden soll. Aufgrund der kurzen Kohärenzlänge von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ sollte von dem Barrierenmaterial gefordert werden, daß es mit $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ Grenzflächen bilden kann, welche im Bereich weniger Nanometer von der Grenzfläche entfernt den Ordnungsparameter des Supraleiters möglichst nicht oder nur wenig reduzieren.

An der Grenzfläche zum nichtsupraleitenden Material können die supraleitenden Eigenschaften von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ auf verschiedene Weise geschwächt werden. Es ist bekannt, daß vor allem kleine Ionen wie Ga [13], Al [20], Co [12], Zn [12,16] oder Ti [228,229] bei einer Substitution in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ die Sprungtemperatur senken können, was beispielsweise durch eine dotierende Wirkung dieser Ionen auf die CuO_2 -Ebenen, durch einen von ihnen verursachten Sauerstoffverlust oder auch durch eine Erhöhung des Sauerstoffgehalts bei einer Substitution mit höher wertigen Ionen erfolgen kann [124]. Manche Ionen wie beispielsweise Ga erzeugen in den CuO-Ketten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ eine Sauerstoffunordnung [16], was zu einer Abnahme der Sprungtemperatur ohne gleichzeitigen Sauerstoffverlust führen kann [221]. Aufgrund der relativ hohen Herstellungstemperaturen kann eine Interdiffusion von Ionen aus dem nichtsupraleitenden Material ins $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ und umgekehrt nicht ausgeschlossen werden. Handelt es sich dabei aufgrund der chemischen Zusammensetzung des betrachteten nichtsupraleitenden Materials um Ionen, von denen bekannt ist, daß sie bei einer Dotierung die Sprungtemperatur in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ herabsenken, können die supraleitenden Eigenschaften an dieser Grenzfläche geschwächt werden. Dieses ist beispielsweise für LaAlO_3 , NdGaO_3 , $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{GaO}_{7-x}$ oder SrTiO_3 der Fall, da diese Oxide mit Al [20], Ga [13], und Ti [228,229] Ionen enthalten, die bei einer Dotierung in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ die Sprungtemperatur erniedrigen.

Auch Gitterspannungen in der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Schicht, welche beispielsweise von Fehlpassungsversetzungen an der Grenzfläche zum nichtsupraleitenden Material erzeugt werden, können den Sauerstoffgehalt lokal absenken, und so die supraleitenden Eigenschaften schwächen. Fehlorientierte Bereiche, wie sie a-Achsen-orientierte Bereiche in einer überwiegend c-Achsen-orientiert aufgewachsenen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Schicht darstellen, führen zu Korngrenzen. Korngrenzen verhalten sich jedoch wie Bereiche schwacher Kopplung (*weak-links*) und führen je nach Korngrenzenwinkel zu einer starken Reduzierung der kritischen Stromdichte [230]. Aufgrund der kurzen Kohärenzlänge der Hochtemperatursupraleiter können auch Zwillingsgrenzen und Kleinwinkelkorngrenzen den kritischen Strom merklich herabsetzen [231].

1.2.4. Ziel und Vorgehensweise in der vorliegenden Arbeit

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, elektrisch halbleitende bzw. isolierende Materialien für eine Integration in supraleitenden Bauelementen zu finden, die mit $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ Grenzflächen bilden können, in deren Umgebung die elektrischen Transporteigenschaften des Supraleiters nicht bzw. nur geringfügig abgeschwächt werden. Folgende Anforderungen sollten an die Materialien und den Grenzflächen zwischen diesen Materialien und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ gestellt werden: das Material soll möglichst nur aus Ionen bestehen, von denen bekannt ist, daß sie bei einer Dotierung in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ die Sprungtemperatur und die Suprastromtragfähigkeit nicht bzw. nur geringfügig senken. An den mit $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ gebildeten Grenzflächen sollen keine Fremdphasen gebildet werden. Auch soll der Supraleiter nur in der gewünschten kristallografischen Orientierung wachsen. In den grenzflächennahen Bereichen der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Schicht sollen möglichst keine Gitterspannungen auftreten, die zu einer Änderung der Sauerstoffkonzentration bzw. Sauerstoffunordnung und damit zu einer lokalen Änderung der Dotierung des Supraleiters führen können. In heteroepitaktischen Bauelementen werden dünne, geschlossene Isolationsschichten benötigt, die im Fall von Tunnelbarrieren nur wenige Atomlagen dick sein dürfen. Inselwachstum kann hier zu Kurzschlüssen zwischen den Elektroden führen. Das Material soll daher in epitaktischen Dünnschichten kein Inselwachstum zeigen, sondern ein Lagenwachstum.

Die Auswahl der für die genannte Aufgabenstellung in Frage kommenden Materialien konnte in den meisten Fällen nur aufgrund von physikalischen Eigenschaften erfolgen, die aus Untersuchungen an polykristallinen Pulverproben hervorgingen. Viele der in Betracht gezogenen Materialien waren weder als Dünnschicht, noch als Einkristall in der Literatur untersucht worden.

Anhand der genannten Kriterien wurden mehrere Materialien ausgewählt, von denen fünf im Rahmen der vorliegenden Arbeit für eine Verwendung in supraleitende Bauelemente untersucht worden sind. Es sind dies die Verbindungen $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$, $\text{LaBa}_2\text{Cu}_2\text{NbO}_8$, $\text{PrBa}_2\text{Cu}_2\text{NbO}_8$, $\text{GdSr}_2\text{Cu}_2\text{RuO}_8$ und BaTbO_3 . In den folgenden Abschnitten werden wichtige Eigenschaften dieser Verbindungen genannt, um an dieser Stelle die Gründe zu erläutern, die zu einer Auswahl des jeweiligen Materials führten. Die genannten Eigenschaften werden für jedes Material im entsprechenden Kapitel ausführlich diskutiert.

Die Verbindung $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$, deren Schichtherstellung im *Kapitel 5* beschrieben ist, weist eine Schichtstruktur auf. Sie enthält ferner keine Ionen, die bei einer Diffusion in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ die Sprungtemperatur senken. Die Gitterfehlpassung zu $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ beträgt nur etwa 1 %. Die elektrischen Transporteigenschaften dieser Verbindung können über den Sauerstoffgehalt beeinflusst werden. Für $\delta \approx 0$ zeigt $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ ein halbleiterähnliches Widerstandsverhalten. Erhöht man den Sauerstoffgehalt, wofür relativ starke oxidierende Bedingungen notwendig sind, stellt sich für $\delta > 0,01$ supraleitendes Verhalten ein. Für $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ -Dünnschichten ist von Tereshima et al. [232] ein Lagenwachstum beobachtet worden.

Die isostrukturellen Verbindungen $\text{LaBa}_2\text{Cu}_2\text{NbO}_8$, $\text{PrBa}_2\text{Cu}_2\text{NbO}_8$ und $\text{GdSr}_2\text{Cu}_2\text{RuO}_8$, welche im *Kapitel 6* dargestellt sind, weisen in ihren Kristallstrukturen eine ähnliche Kationenordnung wie $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ auf. Aufgrund der ausgeprägten Schichtstruktur dieser Verbindungen kann in epitaktischen Dünnschichten ein Lagenwachstum erwartet werden. Die genannten Materialien enthalten bis auf Ru nur Ionen, die bei einer Diffusion in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ die Sprungtemperatur gar nicht oder nur wenig absenken. Für Pulverproben dieser drei Verbindungen sind hohe spezifische Widerstände berichtet worden.

Das letzte in der vorliegenden Arbeit untersuchte Material ist BaTbO_3 , dessen Eigenschaften im *Kapitel 7* diskutiert werden. Dieser Perowskit enthält neben Ba nur noch Tb als weiteres Kation. Wie im Abschnitt 1.3. erläutert wird, kann der Gehalt von Tb bis zu $y = 0,5$ in $\text{Y}_{1-y}\text{Tb}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ betragen, ohne daß damit eine Reduktion der Sprungtemperatur verbunden ist. Damit enthält dieser Perowskit im Gegensatz zu den meisten anderen in supraleitenden Bauelementen verwendeten Perowskiten keine Ionen, die bei einer Diffusion in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ die Sprungtemperatur herabsetzen. Die Gitterfehlpassung mit $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ beträgt etwa 10 %, was im Vergleich zu vielen anderen in heteroepitaktischen Schichtsystemen mit $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ verwendeten Materialien relativ groß ist. Trotz dieser großen Gitterfehlpassung kann die Grenzfläche zwischen BaTbO_3 und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ nahezu frei von Fehlpassungsversetzungen und Gitterspannungen sein, was im *Kapitel 7* gezeigt und diskutiert wird.

1.3. Substitution von Kationen des Hochtemperatursupraleiters $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

In der Verbindung $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ gibt es mit Y, Ba und Cu drei verschiedene Kationen, von denen das Cu zwei kristallografisch unterschiedliche Plätze einnimmt. In den folgenden drei Abschnitten wird die Substitution der Kationen durch verschiedene Metallionen diskutiert.

1.3.1. Substitution von Ba durch Sr

Es wird das System $\text{YBa}_{2-z}\text{Sr}_z\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ betrachtet, in welchem das Ba-Ion durch das kleinere Sr-Ion ersetzt wird. Sr und Ba sind Erdalkalimetalle und als solche bilden sie in oxidischen Verbindungen zweiwertige Kationen. Die Löslichkeit des Sr in $\text{YBa}_{2-z}\text{Sr}_z\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ist nur für $0 < z < 1,2$ gegeben [6]. Für höhere Sr-Konzentrationen führen die veränderten Bindungsverhältnisse und der beobachtete Sauerstoffverlust zur thermodynamischen Instabilität, wodurch die supraleitende Sprungtemperatur zunächst kleiner wird, und das betrachtete System in mehreren Phasen zerfällt, hauptsächlich in CuO , BaCuO_2 und SrO [5]. So beobachteten Karen et al. [6], daß für einen Sr-Gehalt von $z = 0,6$ die Sprungtemperatur auf ca. 84 K abnimmt. Für $z > 1,2$ läßt sich die Verbindung nur unter Hochdruckbedingungen stabilisieren. Bei einem Sauerstoffdruck von 2 GPa konnte Okai [7] $\text{YSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ herstellen, die Volumenproben waren unterhalb von 18 K supraleitend.

Ersetzt man für $z = 2$, also im System $\text{YSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, einige Cu-Ionen durch kleine Metallionen wie Fe, Al, Co, W, Mo und Re, wird das System strukturell stabilisiert und supraleitend. Dieses wurde beispielsweise von Sunshine et al. [8] und Zhao et al. [9] gezeigt. Eine mögliche Erklärung geht davon aus, daß die genannten dreiwertigen Ionen genügend zusätzlichen Sauerstoff zur Bildung der Struktur binden. Darüberhinaus gelang es Wu et al. [10] die Verbindung durch die Substitution von Ti zu stabilisieren, also mit einem vorzugsweise vierwertigen Kation. Sie beobachteten für $\text{YSr}_2\text{Cu}_{2,7}\text{Ti}_{0,3}\text{O}_{7-x}$ eine Sprungtemperatur von ungefähr 35 K. Versuche mit Zn und Ni schlugen allerdings fehl [11]. Im Gegensatz zu den oben genannten drei- und vierwertigen Ionen sind Ni und Zn zweiwertig und können deshalb nicht genügend Sauerstoff zur Bildung der Struktur binden.

1.3.2. Substitution von Cu

Die Substitution von Cu in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ist aufgrund zweier unterschiedlicher Cu-Plätze sehr komplex, die in Abb. 1b mit Cu(1) und Cu(2) bezeichnet sind. Des weiteren beeinflussen Ionen wie Fe und Co die Sauerstoffordnung und den Sauerstoffgehalt in den CuO-Kettenebenen beträchtlich. Im folgendem Abschnitt soll das System $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{MO}_{7-x}$ diskutiert werden, wobei M ein kleines Metallion sein soll, welches einen oder beide Kupferplätze in der Verbindung einnimmt.

Xiao et al. [16] beobachteten für $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cr}$ und Ti eine deutliche Reduktion der Sprungtemperatur, wie in Abb. 3 dargestellt ist. Die größte Absenkung der Sprungtemperatur beobachteten sie für die Elemente mit den größten magnetischen Momenten, also für Fe, Ni und Co, sowie für Zn. In einer späteren Untersuchung konnten Oda et al. [12] zeigen, daß für $M = \text{Co}$ und Fe bei einer nachträglichen Sauerstoffbehandlung die Sprungtemperaturen bei 90 K für $z < 0,3$ konstant blieb. Anders hingegen verhielten sich die Systeme $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-z}\text{Ni}_z\text{O}_{7-x}$ und $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-z}\text{Zn}_z\text{O}_{7-x}$.

Eine nachträgliche Sauerstoffbehandlung führte zu keiner spürbaren Erhöhung der Sprungtemperatur. Dieses für $M = \text{Co}$, Fe einerseits, und $M = \text{Ni}$, Zn andererseits, unterschiedliche Verhalten wird damit erklärt [13,14], daß Co und Fe zumindest in kleineren Konzentrationen zunächst die $\text{Cu}(1)$ -Plätze, also die Plätze in den CuO -Kettenebenen besetzen, was von G. Roth et al. [15] durch Röntgendiffraktometrie an Einkristallen und Neutronenstreuung an Pulverproben nachgewiesen wurde, während Zn und Ni die Plätze in den CuO_2 -Ebenen einnehmen [16]. Das nachträgliche Tempern in Sauerstoff kann dann die durch Substitution mit Fe bzw. Co verursachte Absenkung der Sauerstoffkonzentration wieder ausgleichen, wodurch eine Absenkung der Sprungtemperatur für diese beiden Elemente verhindert wird. Damit erklärt sich auch, weshalb beispielsweise für die Substitution mit Eisen unterschiedliches Verhalten der Sprungtemperatur beobachtet wird. Beispielsweise geben Maeno et al. [17] für einen Fe -Gehalt von $z = 0,1$ eine Sprungtemperatur von nur 60 K an, während Ishikawa et al. [18] eine Sprungtemperatur von 85 K angeben. Deslandes et al. [19] konnten zeigen, daß der Sauerstoffgehalt in $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-z}\text{Fe}_z\text{O}_{7-x}$ -Volumenproben maßgeblich von der Temperatur und dem Sauerstoffdruck abhängt. Wurden die $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-z}\text{Fe}_z\text{O}_{7-x}$ -Proben so hergestellt wie undotiertes $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, zeigte sich anschließend eine deutlich niedrigere Sprungtemperatur als bei der Verwendung von höherem Sauerstoffdruck während der Herstellung.

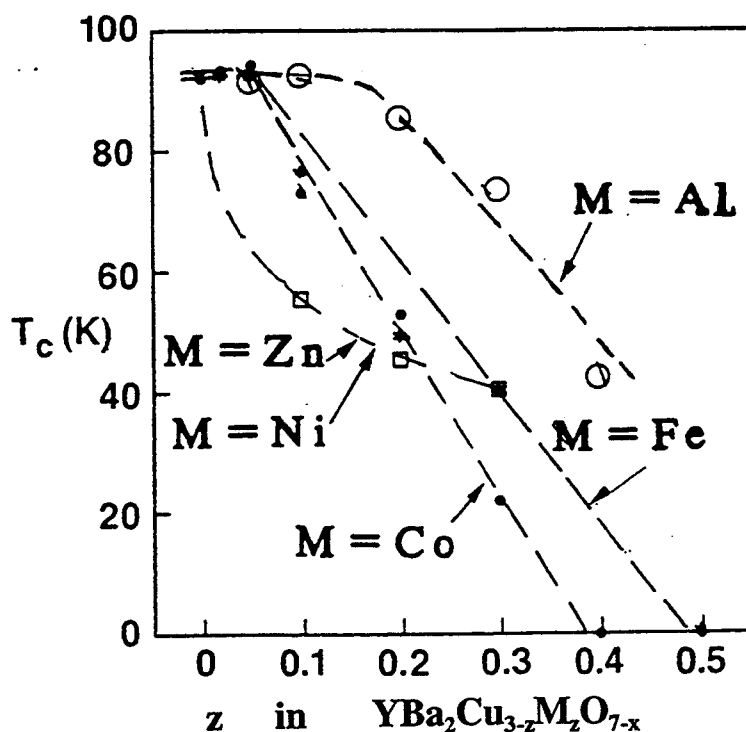


Abb. 3 Senkung der Sprungtemperatur in $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-z}\text{M}_z\text{O}_{7-x}$ für $M = \text{Fe}$, Co , Ni , Zn und Al .

Für eine Substitution von $M = \text{Ga}$ wird eine deutliche Absenkung der Sprungtemperatur berichtet. Xiao et al. [13] konnten für $z = 0,2$ zeigen, daß die Sprungtemperatur noch rund 70 K beträgt. Eine anschließende Untersuchungen mit Neutronenstreuung ergab, daß die Ga^{3+} -Ionen vorzugsweise die $\text{Cu}(1)$ -Plätze besetzen.

Tarascon et al. [20] untersuchten die Substitution von Cu durch $M = \text{Ni, Fe, Co, Zn}$ und Al. Dabei konnten sie mittels Titration nachweisen, daß die zweiwertigen Ionen Zn^{2+} und Ni^{2+} , welche bevorzugt Plätze in den CuO_2 -Ebenen einnehmen, den Sauerstoffgehalt nahezu unverändert ließen. Anders sieht die Situation für die dreiwertigen Ionen Al^{3+} , Co^{3+} und Fe^{3+} aus, welche die Kettenplätze einnehmen.

1.3.3. Substitution von Y

Es ist bekannt, daß Y in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ durch eine Vielzahl der Seltenen Erden vollständig ersetzt werden kann, ohne daß damit die Sprungtemperatur deutlich abfällt. So zeigen die Verbindungen $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ mit $\text{RE} = \text{La, Nd, Sm, Eu, Gd, Ry, Ho, Er, Tm, Yb}$ und Lu Sprungtemperaturen zwischen 90 K und 96 K.

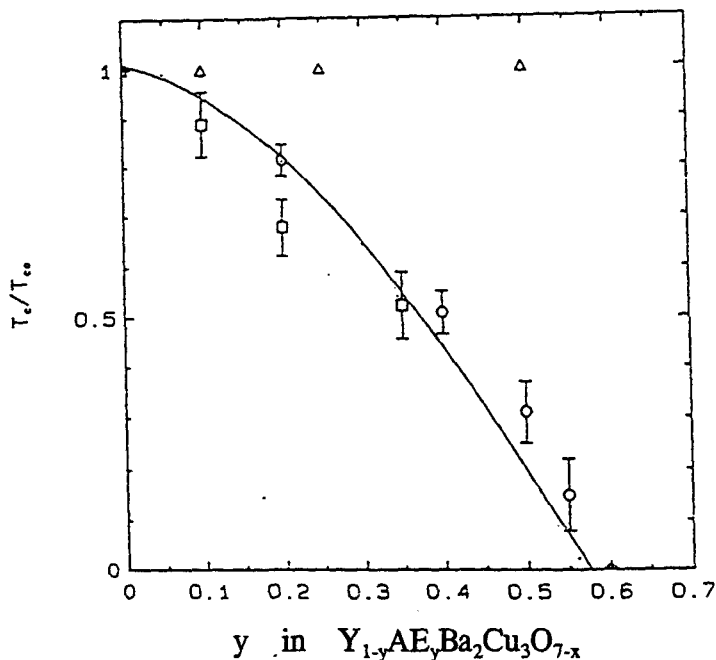


Abb. 4 Verlauf der Sprungtemperatur in Abhängigkeit von der Konzentration y in $\text{Y}_{1-y}\text{AE}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ für $\text{AE} = \text{Ce}$ (\square), Pr (\circ) und Tb (\triangle).

Ausnahmen unter den Seltenen Erden¹ bilden die Elemente $\text{AE} = \text{Pr}$ (Praseodymium), Ce (Cer) und Tb (Terbium). Während Y in der Verbindung $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ durch Pr noch vollständig ersetzbar ist, können phasenreine Verbindungen vom Typ $\text{Y}_{1-y}\text{Ce}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ nur für $y < 0,3$ und im Fall von $\text{Y}_{1-y}\text{Tb}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ nur für $x < 0,5$ hergestellt werden. Für höhere Konzentrationen von Ce bzw. Tb in $\text{Y}_{1-y}\text{AE}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ beobachtet man als Fremdphasen die Perowskite BaCeO_3 [21] bzw. BaTbO_3 [22]. Im Gegensatz zu Ce und Pr, führt die Dotierung von Tb in $\text{Y}_{1-y}\text{Tb}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ zu keiner signifikanten Verringerung der Sprungtemperatur, was in Abb. 4 nach Cao et al. [23] für polykristalline Proben dargestellt ist. Während also in den Systemen $\text{Y}_{1-y}\text{Ce}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ und $\text{Y}_{1-y}\text{Pr}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ eine Reduktion der Sprungtemperatur von beispielsweise 20 K

¹Mit Ausnahme von Pm (Promethium). Da für Pm kein stabiles Isotop bekannt ist, wurde dessen Substitution in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ in der Literatur noch nicht behandelt.

schon für $y \approx 0,2$ beobachtet wird, bleibt im System $Y_{1-y}Tb_yBa_2Cu_3O_{7-x}$ selbst für einen Tb-Gehalt von $y = 0,5$ die Sprungtemperatur nahezu unverändert. Abb. 5 zeigt, daß auch in $Y_{1-y}Tb_yBa_2Cu_3O_{7-x}$ -Dünnschichten die Sprungtemperatur bis zu einem Wert von $y = 0,5$ praktisch unverändert bleibt [24]. Im System $Y_{1-y}Pr_yBa_2Cu_3O_{7-x}$ wird in der Regel für ein Pr-Gehalt von $y > 0,5$ keine Supraleitung mehr beobachtet, was sowohl für Pulverproben, Dünnschichten und Einkristallen beobachtet worden ist [25]. Im Gegensatz dazu haben Blackstead et al. [26] und Zou et al. [27] supraleitendes Verhalten in $PrBa_2Cu_3O_{7-x}$ -Einkristallen entdeckt. Zou et al. berichten von einem voll ausgeprägtem magnetischen Abschirmverhalten ihrer $PrBa_2Cu_3O_{7-x}$ -Einkristalle unterhalb einer Temperatur von 60 K. Diese Einkristalle wiesen eine relativ lange c-Achse von 11,89 Å auf, während nichtsupraleitende $PrBa_2Cu_3O_{7-x}$ -Einkristalle dieser Arbeitsgruppe nur eine 11,70 Å lange c-Achse hatten. Die längere c-Achse der supraleitenden $PrBa_2Cu_3O_{7-x}$ -Einkristalle könnte dadurch erklärt werden, daß Ba-Ionen und Pr-Ionen aufgrund ähnlicher Ionenradien ihre Gitterplätze in der Kristallstruktur tauschen [28]. Die Seltenen Erden Ce, Pr und Tb zeigen also ein von den übrigen Seltenen Erden abweichendes Verhalten bei einer Substitution von Y in $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. Mögliche physikalische Ursachen werden im Kapitel 7 diskutiert.

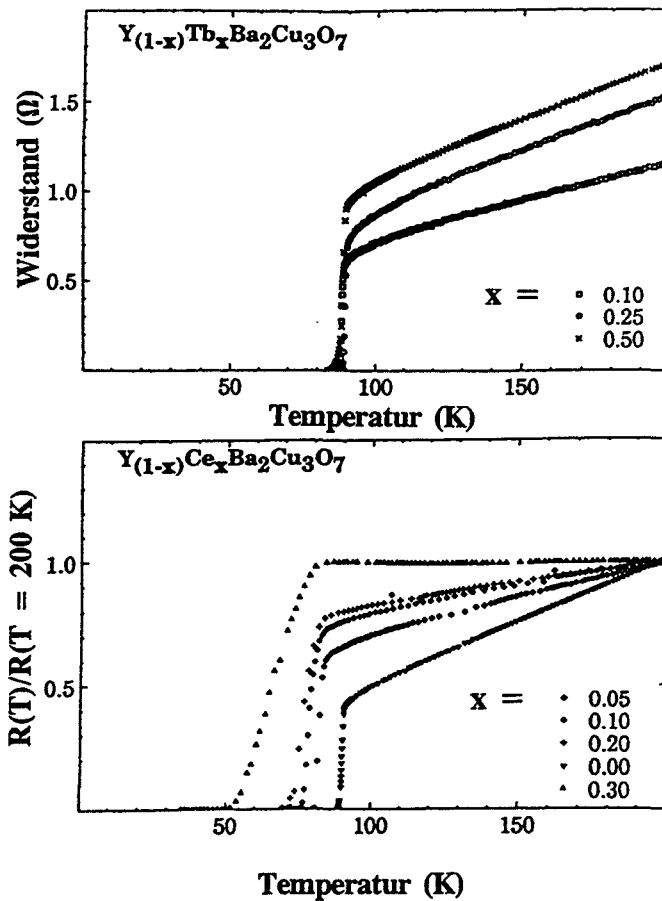


Abb. 5 Widerstandsverhalten von $Y_{1-y}AE_yBa_2Cu_3O_{7-x}$ -Dünnschichten mit $AE = Tb$ und Ce . In beiden Bildern nimmt die Konzentration von Tb bzw. Ce für die dargestellten Widerstandsurven von oben nach unten mit den angegebenen Werten ab.

1.3.4. Zusammenfassung der Diskussion über die Substitution von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$
Betrachtet man abschließend die Substitution von Ionen in der Verbindung $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, sollen drei Ergebnisse festgehalten werden:

1. Eine Substitution von Ba durch Sr verursacht nur für größere Konzentrationen eine merkliche Absenkung der Sprungtemperatur.
2. Tendenziell verursacht eine Substitution des Kupfers eine starke Reduktion der Sprungtemperatur, insbesondere wenn das fremde Kation den Cu-Platz in der CuO_2 -Ebene einnimmt. In der Regel werden die Cu-Plätze nur von kleineren Ionen besetzt.
3. Wird Y in durch RE = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Ry, Ho, Er, Tm, Yb und Lu ersetzt, bleibt die Sprungtemperatur oberhalb von 90 K. Tb kann bis zu etwa 50 % Yttrium ersetzen, ohne daß die Struktur als solche instabil wird, desweiteren bleibt die Sprungtemperatur unverändert. Ce und Pr verursachen zwar eine merkliche Absenkung der Sprungtemperatur, die aber im Vergleich zu einer Ersetzung von Cu deutlich geringer ausfällt.

Josephson-Effekte und Feldeffektbauelemente

In der vorliegenden Arbeit wurden Josephson-Kontakte und supraleitende Feldeffektbauelemente hergestellt. Es sollen die physikalischen Grundlagen dieser Bauelemente diskutiert werden.

2.1. Die Josephson-Gleichungen

In den folgenden Abschnitten sollen Tunnelprozesse von Cooper-Paaren diskutiert werden. Die hierbei auftretenden Erscheinungen beruhen wesentlich auf die langweitreichende Phasenkohärenz der Cooper-Paarwellenfunktion.

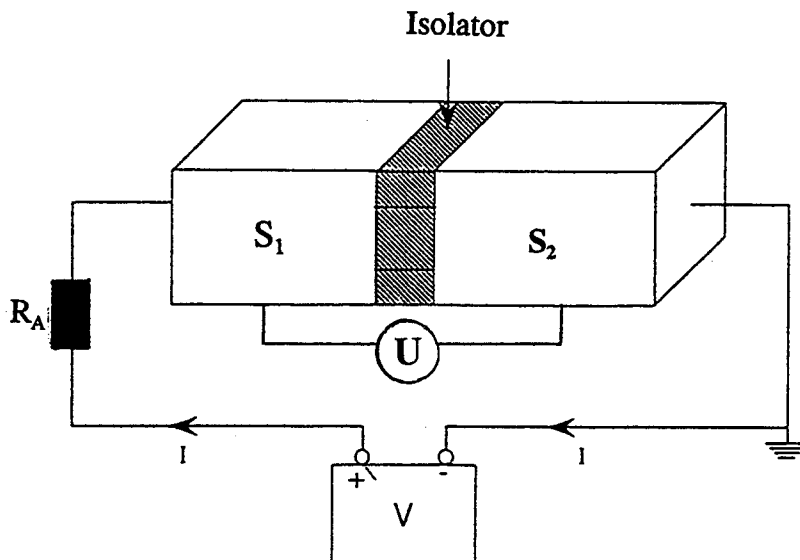


Abb. 6 Ein SIS-Kontakt mit den Supraleitern S_1 und S_2 . Die am Kontakt abfallende Spannung ist mit U bezeichnet, während V die Spannung der äußeren Spannungsquelle ist.

Zwei Supraleiter, bezeichnet durch den Index $n = 1$ und 2 , sind über eine dünne, isolierende Schicht verbunden, wie es in Abb. 6 verdeutlicht ist. Dieser sogenannte SIS-Kontakt ist über einen äußeren Widerstand R_A an eine Spannungsquelle angeschlossen. Nach der BCS-Theorie ist in einem Supraleiter das Energieniveau der Cooper-Paare durch eine Energielücke von dem Energiespektrum der normalleitenden Elektronen getrennt. Die Gesamtheit der Cooper-Paare in den beiden Supraleitern des SIS-Kontakts läßt sich nach der BCS-Theorie durch eine makroskopische Wellenfunktion Ψ_n beschreiben:

$$\Psi_n = \sqrt{\rho_n} e^{i\theta_n} \quad (1)$$

hierbei ist ρ_n die Cooper-Paardichte, und Θ_n gibt die Phase der makroskopischen Wellenfunktion im Supraleiter $n = 1,2$ an. Aufgrund der Welleneigenschaften dringen die Cooper-Paare des einen Supraleiters über die isolierende Schicht in den anderen Supraleiter ein, wodurch eine Wechselwirkung zwischen den Supraleitern möglich ist. Mit anderen Worten, jeder der beiden Supraleiter spürt aufgrund des quantenmechanischen Tunnelprozesses der Cooper-Paare die Existenz des anderen, obwohl beide durch eine isolierende Schicht, der Barriere, getrennt sind. Man spricht von schwacher Kopplung zwischen den Supraleitern, wenn sich die Wellenfunktion in jedem Supraleiter unabhängig vom anderen einstellt, was im folgenden angenommen werden soll. Josephson konnte ausgehend von der Schrödinger-Gleichung und der BCS-Theorie folgende zwei Gleichungen für die Beschreibung dieser Tunnelprozesse herleiten [29]:

1. *Josephson-Gleichung:*

$$I = I_C \sin(\delta) \quad (2)$$

I_C bezeichnet den maximalen, supraleitenden Strom, den kritischen Strom des SIS-Kontakts, und I gibt den supraleitenden Strom durch den SIS-Kontakt an. $\delta = \Theta_2 - \Theta_1$ ist die Phasendifferenz zwischen den Wellenfunktionen der beiden Supraleiter.

2. *Josephson Gleichung:*

$$\frac{d\delta(t)}{dt} = \frac{2e}{\hbar} U(t) \quad (3)$$

U gibt die am SIS-Kontakt abfallende elektrische Spannung an, e ist die Elementarladung, und \hbar steht für das Plancksche Wirkungsquantum.

Durch zeitliche Integration der 2. Josephson-Gleichung und einsetzen in die 1. Josephson-Gleichung ergibt sich mit der Einführung des Flußquants $\Phi_0 = h/2e$:

$$I = I_C \sin\left[\delta + \frac{2\pi}{\Phi_0} \int U(t) dt\right] \quad (4)$$

Es sollen drei Sonderfälle diskutiert werden.

1. Fall: $U(t) = 0$, d. h. es fällt keine Spannung am SIS-Kontakt ab. Die Gleichung (4) geht über in

$$I = I_C \sin(\delta_0) \quad (5)$$

Der supraleitende Strom durch den Kontakt nimmt je nach Größe der Phasendifferenz Werte zwischen $+I_C$ und $-I_C$ an. Da die Phasendifferenz zwischen beiden Supraleitern zeitlich konstant ist, ist auch der supraleitende Strom konstant. Im Experiment bedeutet dies, daß der Strom, der von der äußeren Spannungsquelle dem SIS-Kontakt aufgeprägt wird, ohne Spannungsabfall am Kontakt durch den SIS-Kontakt fließt, und die Phase δ_0 den hierfür entsprechenden Wert annimmt. Dieser Effekt wird als *dc-Josephson-Effekt* bezeichnet.

2. Fall: $U(t) = U_0$, d. h. es fällt eine konstante Spannung U_0 am SIS-Kontakt ab. Führt man die Josephson-Kreisfrequenz $\omega_j = 2\pi U_0 / \Phi_0$ ein, geht Gleichung (4) über in

$$I = I_C \sin(\delta_0 + \omega_j t) = I_C \sin(\delta_0) \cos(\omega_j t) \quad (6)$$

Aufgrund des Spannungsabfalls und der daraus resultierenden zeitlichen Änderung der Phasendifferenz, oszilliert der supraleitende Strom mit der Frequenz ω_j , die mit zunehmendem Spannungsabfall U_0 am Kontakt linear ansteigt. Das Auftreten des Wechselstroms wird als *ac-Josephson-Effekt* bezeichnet. Bei einem Spannungsabfall von $U_0 = 1$ mV nimmt die zugehörige Frequenz $f_j = \omega_j / 2\pi$ einen Wert von 483,6 GHz an, es ist daher angebracht, besser von Mikrowellenstrahlung zu sprechen.

3. Fall: $U(t) = U_0 + u \cos(\omega t)$, d. h. am Kontakt fällt eine Spannung U ab, die zeitlich mit der Kreisfrequenz ω zwischen den Werten $-U_0 - u$ und $+U_0 + u$ oszilliert. Experimentell wird dieses dadurch realisiert, daß Mikrowellen der Frequenz $f = \omega / 2\pi$ in den Kontakt eingestrahlt werden. Aus Gleichung (4) erhält man

$$I = I_C \left[\sin\left(\delta_0 + \frac{2\pi}{\Phi_0} U_0 t\right) + \frac{2\pi u}{\Phi_0 \omega} \sin(\omega t) \cos\left(\delta_0 + \frac{2\pi}{\Phi_0} U_0 t\right) \right] \quad (7)$$

Der erste Term ist wieder im zeitlichen Mittel Null, aber der zweite Term ist für $\omega = \omega_j$ im zeitlichen Mittel ungleich Null, er stellt damit einen konstanten Strom mit der Amplitude $(I_C \cdot u \cdot h) / (2e \cdot \omega)$ dar. Obwohl also im betrachteten Fall eine Spannung am Kontakt anliegt, fließt ein zeitlich konstanter, supraleitender Strom durch den Kontakt. Die Überlagerung der einzelnen Terme in Gleichung (7) führt zu äquidistanten Stufen in der Strom-Spannungs-Kennlinie, welche nach ihrem Entdecker [30] als *Shapiro-Stufen* bezeichnet werden.

Hält man die Frequenz der anregenden Strahlung für $\omega = \omega_j$ konstant und variiert die Amplitude der Strahlung, so beobachtet man, daß der zeitlich konstante, supraleitende Strom, also die Höhe der Shapiro-Stufen mit der Amplitude der anregenden Strahlung oszilliert. Man erhält aus Gleichung (7)

$$I_n = 2I_C \left| J_n\left(\frac{2eu}{hf}\right) \right| \quad (8)$$

J_n sind die Bessel-Funktionen n-ter Ordnung. Der Verlauf der Stufenhöhe ist für $n = 0$ und $n = 1$, also für die nullte und erste Shapiro-Stufe, in Abb. 7 dargestellt. Es gilt, daß die Maxima der Stufen, für die n gerade ist, dann auftreten, wenn die Stufen, für die n ungerade ist, Null sind und umgekehrt.

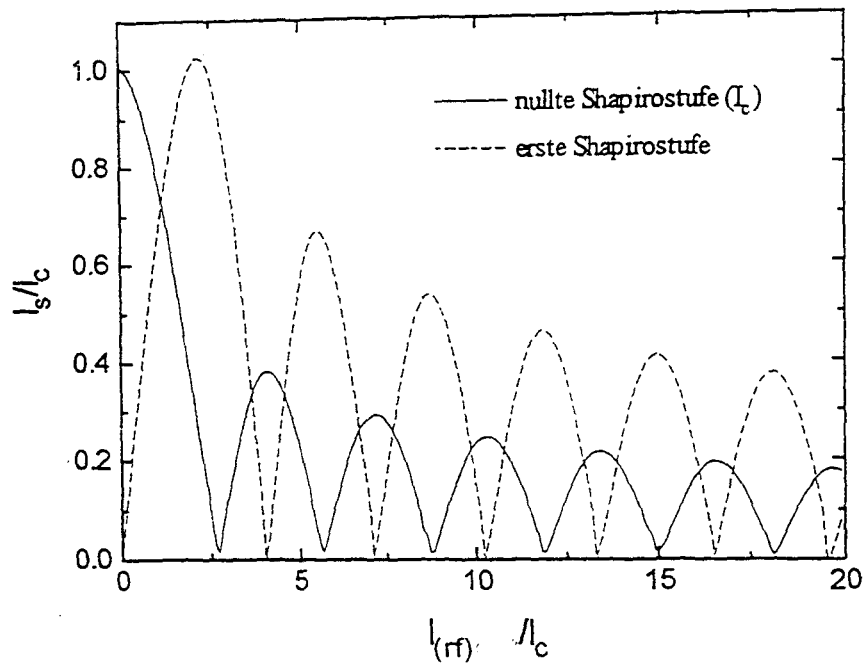


Abb. 7 Verlauf der Shapiro-Stufenhöhe der nullten und ersten Stufe in Abhängigkeit vom eingestrahlten Mikrowellenstrom I_{rf} .

2.2. Strom-Spannungs-Kennlinie eines SIS-Kontaktes

Bisher haben wir nur den supraleitenden Strom durch einen SIS-Kontakt diskutiert. Für den Verlauf einer Strom-Spannungs-Kennlinie, wie sie in Abb. 8 für einen SIS-Kontakt dargestellt ist, müssen aber auch die Quasiteilchen miteinbezogen werden. Diese Kennlinie soll jetzt mit Hilfe der beiden Josephson-Gleichungen erläutert werden, hierbei sind in Abb. 8 nur zeitlich konstante Ströme berücksichtigt. Der SIS-Kontakt befindet sich bei endlichen Temperaturen, d. h. neben Cooper-Paaren sind auch die Quasiteilchen vorhanden. Zu Beginn soll der Kontakt spannungs- und stromfrei sein, entsprechend befindet man sich in der Kennlinie am Punkt 1. Mittels der Spannungsquelle wird dem Kontakt ein Strom $I < I_c$ aufgeprägt. Wie anhand der Josephson-Gleichungen im Abschnitt 2.1. erläutert ist, fällt noch keine Spannung am Kontakt ab. Folglich tragen nur die Cooper-Paare zum Stromtransport bei. Wird der Strom I durch den Kontakt über den kritischen Strom I_c erhöht, beobachtet man einen Spannungsabfall $U = 2\Delta/e$ am Kontakt, Δ bezeichnet den Wert der Energielücke des Supraleiters, und die Kennlinie in Abb. 8 springt von Punkt 2 nach 3. Der Strom in der Kennlinie wird jetzt allein von den Quasiteilchen getragen. Physikalisch bedeutet das Anliegen einer Spannung $U > 2\Delta/e$ am Kontakt, daß aufgrund des damit verbundenen elektrischen Feldes, die Cooper-Paare im Supraleiter die Energie $E > 2\Delta$ aufnehmen und dadurch aufbrechen. Die so entstandenen Quasiteilchen tragen zusammen mit den thermisch angeregten Quasiteilchen den Strom durch den Kontakt. Dieser Teil der Kennlinie wird daher auch als normalleitender Ast bezeichnet. Für höhere Spannungen geht die Kurve in eine Gerade über, deren Steigung durch den normalleitenden Widerstand der Barriere gegeben ist.

Wird die Spannung ausgehend von $U > 2\Delta$ verringert, bewegt man sich zunächst auf der Kennlinie zurück, und der Strom durch den Kontakt wird kleiner. Für $U < 2\Delta/e$ tritt hysteretisches Verhalten ein. Es werden zwar jetzt keine Cooper-Paare mehr aufgebrochen, doch die vorhandenen Einzelelektronen werden aufgrund einer anliegenden Spannung U durch die Barriere tunneln. Dieser Tunnelstrom wäre im Grenzfall $T = 0K$

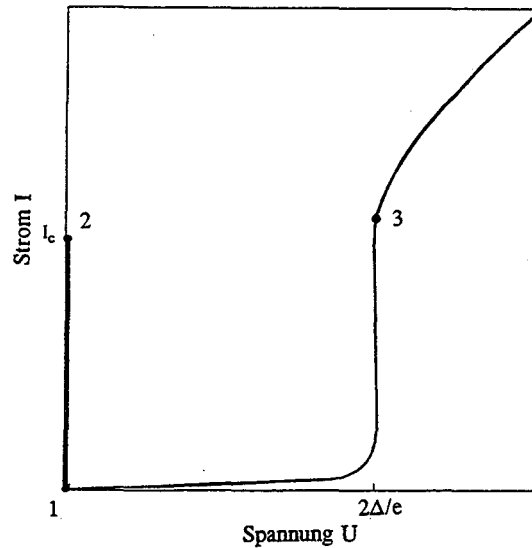


Abb. 8 Strom-Spannungs-Kennlinie eines SIS-Kontakts.

nicht vorhanden, da keine Quasiteilchen im Kontakt wären. Wie im Abschnitt 2.1. diskutiert wurde, ist der supraleitende Strom bei Anliegen einer konstanten Spannung im zeitlichen Mittel Null, er trägt daher nicht mehr zum Kennlinienverlauf in Abb 8 bei. Aufgrund der am Kontakt anliegenden Spannung tritt der *ac-Josephsoneffekt* ein, und der Kontakt emittiert elektromagnetische Strahlung der Frequenz $f = U/\phi_0$, die in Abb. 8 nicht eingezeichnet ist. Wird der von außen aufgeprägte Strom weiter verringert, verringert sich auch die abfallende Spannung am Kontakt und man erreicht den Ausgangszustand.

2.3. Größe des kritischen Stromes I_C

Für den kritischen Strom I_C eines SIS-Kontaktes konnten Ambegaokar und Baratoff [31] folgende Beziehung angeben, in welcher der temperaturabhängige Wert der Energielücke $\Delta(T)$ des Supraleiters und der elektrische Widerstand R_N der Barriere eingeht

$$I_C(T) = \frac{\pi \Delta(T)}{2eR_N} \tanh\left(\frac{\Delta(T)}{2kT}\right) \quad (9)$$

Der kritische Strom I_C wird also allein vom Wert der Energielücke $\Delta(T)$ und dem Widerstand R_N der Barriere bestimmt.

Für $T \ll T_C$ ist $\Delta \gg kT$, und für Gleichung (9) gilt näherungsweise

$$I_C \approx \frac{\pi \Delta}{2eR_N} \quad (10)$$

Da der elektrische Widerstand R_N proportional zur Dicke der Barriere ist, nimmt der kritische Strom reziprok mit wachsender Barrierendicke d ab.

2.4. Magnetfeldabhängigkeit des kritischen Stromes I_C

Mit Hilfe der beiden Josephson-Gleichungen konnte erklärt werden, daß ein supraleitender Strom bis zu einem kritischen Wert I_C durch den SIS-Kontakt fließen kann. Es soll jetzt diskutiert werden, wie sich der SIS-Kontakt im Magnetfeld verhält. In Abb. 9 ist ein SIS-Kontakt mit Barrierendicke d und einer Gesamtlänge L dargestellt, die supraleitenden Elektroden haben eine Londonsche Eindringtiefe λ_L .

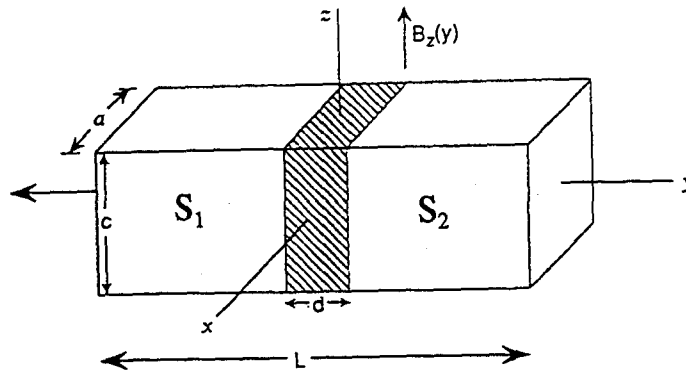


Abb. 9 Ein SIS-Kontakt im Magnetfeld.

Der Stromtransport erfolgt in y-Richtung, die supraleitenden Elektroden haben eine Querschnittsfläche $A = a \cdot c$ und eine Länge $l = 0,5 \cdot (L - d)$. Es ist ein homogenes Magnetfeld in z-Richtung, also senkrecht zum Stromfluß angelegt. Dieses Magnetfeld dringt über die Barriere, die nicht magnetisch sein soll, in den SIS-Kontakt ein und verursacht eine räumliche Variation der Phasendifferenz entlang der x-Richtung, also senkrecht zum Magnetfeld und zur Stromrichtung. Ein Maß für diese räumliche Variation der Phasendifferenz ist die sogenannte Josephson-Eindringtiefe λ_j

$$\lambda_j = \frac{\Phi_0}{\sqrt{2\pi\mu_0 j_C d_{\text{eff}}}} \quad (11)$$

d_{eff} ist die sogenannte effektive Eindringtiefe des Magnetfelds des SIS-Kontakts, $j_C = I_C / A$ gibt die kritische Stromdichte an, und μ_0 bezeichnet die magnetische Feldkonstante. Für die effektive Eindringtiefe d_{eff} des Magnetfelds müssen zwei Fälle unterschieden werden.

1. Fall: $l \gg \lambda_L$

Die supraleitenden Elektroden sind wesentlich länger als die Eindringtiefe λ_L des Magnetfeldes, so daß sich der Einfluß des Magnetfeldes im Supraleiter auf dessen Randbereich konzentriert. Für d_{eff} ergibt sich damit $d_{\text{eff}} = d + 2\lambda_L$ [34].

2. Fall: $l < \lambda_L$

Die Elektroden sind kürzer als die Eindringtiefe λ_L , folglich dringt das Magnetfeld ganz in die Elektroden ein und man erhält $d_{\text{eff}} = l + d + 2\lambda_L^2 / l$.

Bei hohen Stromdichten durch den SIS-Kontakt kann das Magnetfeld des Stroms nicht mehr gegenüber dem äußeren Magnetfeld vernachlässigt werden. Man findet hierfür folgendes Kriterium

$$a \gg \lambda_j$$

hierbei ist a die Ausdehnung des SIS-Kontakts senkrecht zum Magnetfeld und zum Stromtransport. Solch ein Josephson-Kontakt wird auch als breiter Kontakt bezeichnet.

Für $a \ll \lambda_j$ ist das Magnetfeld des Transportstromes durch den Kontakt wesentlich kleiner als das äußere Magnetfeld. Man spricht in diesem Zusammenhang aufgrund der Bedingung $a \ll \lambda_j$ von einem schmalen Kontakt. Für einen schmalen Kontakt mit einer homogenen Stromverteilung ergibt sich für die Magnetfeldabhängigkeit des kritischen Stroms

$$I_c(\phi) = I_c(\phi=0) \left| \frac{\sin(\pi\phi/\phi_0)}{\pi\phi/\phi_0} \right| \quad (12)$$

Φ gibt den magnetischen Fluß durch den Kontakt an, und Φ_0 ist das Flußquant. Der Verlauf des kritischen Stroms, welcher in Abb. 10 dargestellt ist, erinnert an das aus der Optik bekannte Interferenzmuster an einem Doppelspalt und wird daher auch als *Fraunhofer-Muster* bezeichnet. Nach Gleichung (12) ist also der kritische Strom des Kontakts Null, falls der Fluß im Kontakt gleich einem ganzzahligen Vielfachen des Flußquants Φ_0 ist. Der kritische Strom nimmt relative Maxima an, falls der Fluß gleich einem ungeradzahligen Vielfachen von $\Phi_0/2$ ist.

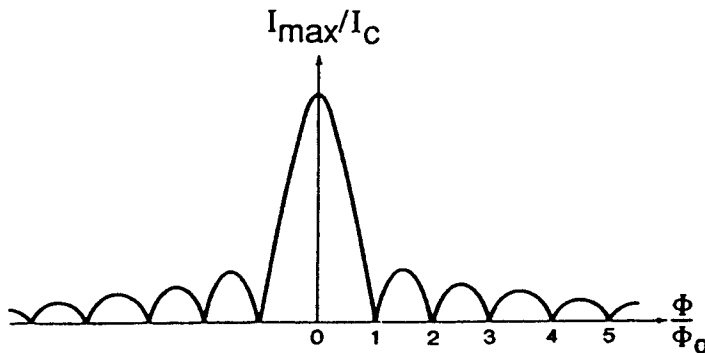


Abb. 10 Verlauf des maximalen, supraleitenden Stromes I_{\max} in Abhängigkeit vom magnetischen Fluß Φ durch den Josephson-Kontakt.

Für den Fall eines breiten Kontakts ergibt sich ein Interferenzmuster, bei dem der kritische Strom keine Nullstellen mehr aufweist, sondern es sind lediglich relative Minima mit einem endlichem kritischen Strom vorhanden. Man spricht dann von einem verschmierten *Fraunhofer-Muster*.

2.5. "Resistively-shunted junction"-Modell

Viele Tunnelkontakte weichen von der idealen Kennlinie eines SIS-Kontakts ab, wie sie in Abb. 8 diskutiert wurde. Zur Erklärung müssen die elektrischen Eigenschaften der Barriere berücksichtigt werden. Hierzu schlagen Steward [32] und McCumber [33] das sogenannte "resistively-shunted junction", kurz RSJ-Modell vor. In diesem phänomenologischen Modell wird die endliche Kapazität und der Widerstand der Barriere berücksichtigt. Im Rahmen dieses Modells wird der Kontakt durch das Ersatzschaltbild in Abb. 11 beschrieben.

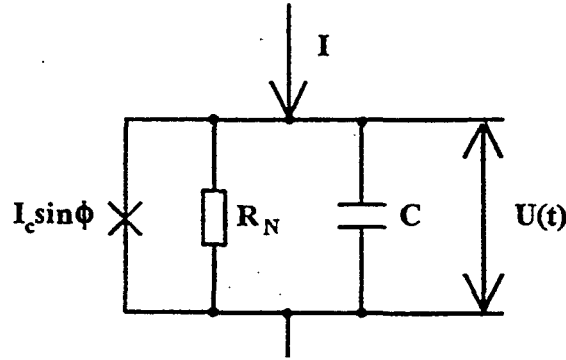


Abb. 11 Ersatzschaltbild eines Josephson-Kontakts nach dem RSJ-Modell.

Für den Stromfluß I durch den Kontakt gilt

$$I = I_C \sin(t) + \frac{U(t)}{R_N} + C \frac{dU}{dt} \quad (13)$$

hierbei bezeichnet R_N den Widerstand und C die Kapazität der Barriere. Der Gesamtstrom I durch den Kontakt setzt sich aus supraleitendem Strom (1. Term), dem normaleitenden Strom aufgrund des Widerstands (2. Term) und dem Verschiebungsstrom über die Kapazität der Barriere (3. Term) zusammen. Mit der 2. Josephson-Gleichung ergibt sich mit $i = I/I_C$ und $\tau = \omega_C t$ sofort

$$i = \beta_C \frac{d^2 \delta}{d\tau^2} + \frac{d\delta}{d\tau} + \sin \delta \quad (14)$$

wobei die Parameter β_C und ω_C

$$\beta_C = 2eI_C R_N^2 C / \hbar = \omega_C R_N C ; \quad \omega_C = 2eI_C R_N / \hbar \quad (15)$$

eingeführt wurden. Der sogenannte McCumber-Parameter β_C gibt den Einfluß des Verschiebungsstroms an. Die Frequenz $f_C = \omega_C / 2\pi = (I_C R_N) / \Phi_0$, die sogenannte charakteristische Frequenz, ist eine obere Grenze für die Frequenz der emittierten elektromagnetischen Strahlung des Kontakts. Für Frequenzen oberhalb von f_C nimmt die vom Kontakt abgestrahlte Leistung sehr schnell ab. Die charakteristische Frequenz ist proportional zur charakteristischen Spannung $U_C = I_C \cdot R_N$. Ein anschauliches mechanisches Analogon der Gleichung (14) findet sich in [34].

Man unterscheidet im RSJ-Modell zwei Fälle.

1. Fall: Der stark gedämpfte Joesphson-Kontakt

Im Fall $\beta_c \ll 1$, was einer Barriere mit geringem Widerstand und geringer Kapazität entspricht, erhält man hysteresefreie Strom-Spannungs-Kennlinien mit positiver Krümmung, was in Abb. 12a verdeutlicht ist. Nach Überschreiten des kritischen Stroms nähert sich die Kennlinie dem normalleitenden Widerstand des Kontakts an. Im Grenzfall $\beta_c \rightarrow 0$ ist die am Kontakt abfallende Spannung U durch folgende Gleichung gegeben

$$U = R_N \sqrt{I^2 - I_c^2} \quad (16)$$

2. Der Fall schwacher Dämpfung

Der Fall $\beta_c > 1$ kann durch eine Barriere mit hohem Widerstand und hoher Kapazität realisiert werden. Wie in Abb. 12b dargestellt ist, verlaufen die Kennlinien jetzt hysteretisch. Oberhalb des kritischen Stromes springt die Kennlinie auf einen Wert der in etwa der charakteristischen Spannung $U_c = I_c \cdot R_N$ entspricht. Verringert man den Strom vom resistiven Ast der Kennlinie kommend unterhalb des kritischen Stromes I_c , so fällt weiterhin eine Spannung am Kontakt ab.

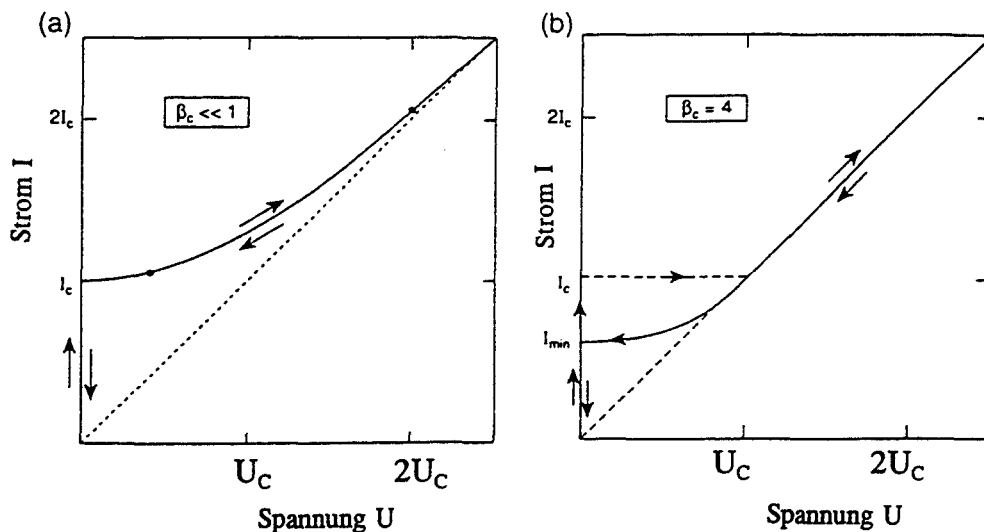


Abb. 12 (a) I-U-Kennlinie eines stark gedämpften Josephson-Kontakts.
(b) I-U-Kennlinie für $\beta_c = 4$, was einer schwachen Dämpfung entspricht.

2.6. SNS-Kontakte und Proximity-Effekt

SNS-Kontakte sind Anordnungen, bei denen die supraleitenden Elektroden durch eine metallische Schicht getrennt sind. Der kritische Strom kann für solch einen Josephson-Kontakt nicht mehr mit der Ambegaokar-Baratoff-Gleichung, Gleichung (9), beschrieben werden, da an der Grenzfläche zwischen Supraleiter und Metall der sogenannte *Proximity-Effekt* auftritt. Das soll im folgenden Abschnitt diskutiert werden. Zur Beschreibung dieses Effekts wurde von De Gennes [36] das sogenannte Paar-Potential $P(r)$ eingeführt, daß durch das Produkt aus dem Betragsquadrat der Cooper-Paarwellenfunktion und dem attraktiven Potential der Elektronen eines Cooper-Paares gegeben ist, r bezeichnet den Ortsvektor im Innern des Supraleiters. Für den Fall, daß das Paar-Potential nur von einer Raumkoordinate, die hier mit x bezeichnet werden soll, abhängt, ist der Wert der Energielücke Δ des Supraleiters durch das Minimum des Paar-Potentials im Supraleiter gegeben¹ [36], d. h.

$$\Delta = |P(x)|_{\min} \quad (17)$$

Proximity Effekt:

Anfang der 60er Jahre wurden Grenzflächeneffekte zwischen Supraleitern und Metallen intensiv untersucht. Exemplarisch für diese Untersuchungen seien die Ergebnisse von Werthammer et al. [35] genannt. Sie untersuchten Heterostrukturen aus Blei- und Kupferschichten. Während Blei ein Supraleiter ist, dessen Sprungtemperatur 7,2 K beträgt, ist Kupfer ein nichtsupraleitendes Metall. Die Kohärenzlänge von Blei beträgt 90 nm. Sie konnten beispielsweise in einem Schichtsystem aus 40 nm Kupfer und 15 nm Blei eine Sprungtemperatur von 3,5 K für die Bleischicht nachweisen. Wurde in diesem Schichtsystem die Dicke der Kupferschicht erhöht, blieb die Sprungtemperatur der Bleischicht bei gleichbleibender Dicke unverändert. Hierbei handelt es offensichtlich um einen Grenzflächeneffekt zwischen Supraleiter und Normalleiter. De Gennes [36] konnte als erster die Ginzburg-Landau-Gleichungen mit den zur Beschreibung einer S/N-Grenzfläche nötigen Randbedingungen lösen. Die darauf beruhende Erklärung des *Proximity-Effekts* soll hier qualitativ diskutiert werden. An der Grenzfläche zwischen Supraleiter S und Normalleiter N findet ein Austausch von Ladungsträgern statt. Freie Elektronen gelangen vom Normalleiter in den Supraleiter, und Cooper-Paare dringen vom Supraleiter kommend in das Metall ein. Hierdurch verringert sich die Dichte der Cooper-Paare im Supraleiter, gleichzeitig wird die Cooper-Paar-Dichte im Randbereich des Metalls größer Null. De Gennes ordnet damit dem Metall im Randbereich ebenfalls ein Paar-Potential zu, das exponentiell über eine Länge ξ_N abfällt. Die Länge ξ_N ist außer von der Temperatur nur vom Metall N abhängig und wird als Kohärenzlänge des Metalls bezeichnet. Der Verlauf des Paar-Potentials an einer S/N-Grenzfläche ist qualitativ in Abb. 13 gezeigt.

¹In den Originalarbeiten von de Gennes [36] wird das Paar-Potential mit $\Delta(r)$ bezeichnet. Da in der vorliegenden Arbeit Δ für den Wert der Energielücke eines Supraleiters steht, könnte die Schreibweise $\Delta(r)$ als *ortsabhängiger Wert der Energielücke* mißverstanden werden [215]. Aus diesem Grund wird in der vorliegenden Arbeit von der Schreibweise $\Delta(r)$ abgesehen.

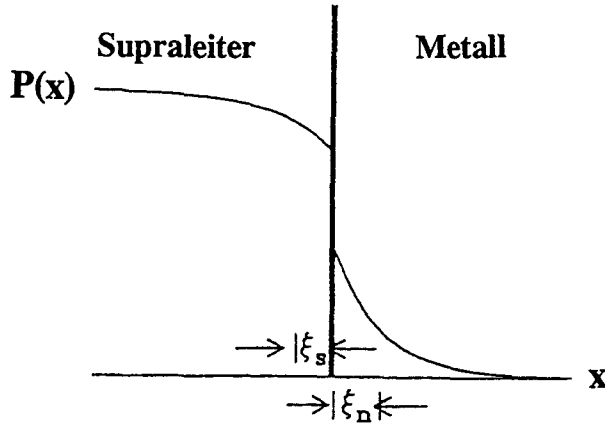


Abb. 13 Verlauf des Paar-Potentials $P(x)$ an einer Grenzfläche zwischen Supraleiter (S) und Metall (N).

In der Ginzburg-Landau Theorie [216] wird ein Ordnungsparameter eingeführt, dessen Betragsquadrat die Dichte der Cooper-Paare angibt. Dieser in den Ginzburg-Landau Gleichungen verwendete Ordnungsparameter ist proportional zum Paar-Potential $P(r)$ [215], weshalb das Paar-Potential oft einfach als Ordnungsparameter bezeichnet wird.

Für ξ_N lassen sich zwei Fälle unterscheiden, welche in der Literatur als "clean limit" und "dirty limit" bezeichnet werden:

1. Fall: "clean limit"

Die mittlere freie Weglänge der Elektronen l_N ist im Metall wesentlich größer als die Kohärenzlänge ξ_N des Metalls, man erhält dann folgenden Ausdruck

$$\xi_N = \frac{\hbar v_F}{2\pi k T_C} \quad (18)$$

wobei mit v_F die Fermi-Geschwindigkeit im Metall bezeichnet ist, k steht für die Boltzmann-Konstante, und T_C gibt die Sprungtemperatur im Inneren des Supraleiters an. Unter diesen Bedingungen bewegen sich die Ladungsträger nahezu ungestört durch den normalleitenden Bereich, Streuprozesse finden im wesentlichen an der Grenzfläche statt.

2. Fall: "dirty limit":

Für diesen Fall soll die Kohärenzlänge ξ_N wesentlich größer als die mittlere freie Weglänge der Elektronen sein, und es ergibt sich

$$\xi_N = \sqrt{\frac{\hbar v_F l_N}{6\pi k T_C}} = \sqrt{\frac{\hbar D}{2\pi k T_C}} \quad (19)$$

Das Eindringen der Cooper-Paare kann nun als Diffusionsprozeß beschrieben werden, für den Van Duzer und Turner [34] den Diffusionskoeffizienten $D = \frac{1}{3} v_F l_N$ einführen.

Von de Gennes ausgehend, kann ein SNS-Kontakt durch zwei hintereinander angeordnete S/N-Grenzflächen beschrieben werden. Das Paar-Potential in der Metall-Barriere ist an den beiden Grenzflächen maximal und fällt zur Mitte hin exponentiell mit ξ_N ab, wo es minimal ist. Für den kritischen Strom eines SNS-Kontakts gibt de Gennes im Fall des "dirty-limit" folgende Relation an

$$I_C(T,d) \approx \frac{\pi}{2eR_N} \frac{|\Delta_g|^2}{kT_C} \frac{d}{\xi_N} e^{-L/\xi_N} \quad (20)$$

hierbei ist Δ_g der Wert der Energielücke des Supraleiters. Da das Paar-Potential im Supraleiter an der Grenzfläche minimal ist, ist der Wert für die Energielücke nach Gleichung (17) durch den Grenzflächenwert des Paar-Potentials gegeben, was durch den Index "g" in Gleichung (20) angedeutet ist. Man erkennt anhand der Relation, daß der kritische Strom I_C und das $I_C R_N$ -Produkt mit zunehmendem Δ_g wachsen, weshalb für Anwendungen ein hohes Δ_g , idealerweise $\Delta_g = \Delta$, wünschenswert ist, wobei Δ das Paar-Potential des ungestörten Supraleiters ist.

Das wirft die Frage auf, welche Effekte zu einer Absenkung des Paar-Potentials an der Grenzfläche führen. Hier sind im wesentlichen zwei Effekte zu diskutieren, deren Einfluß auf das Paar-Potential durch jeweils einen Parameter angegeben werden kann. Sie wurden von Kupriyanov und Likharev [37] im Zuge einer Anwendung des *Proximity-Effekts* auf SNS-Kontakte mit Hochtemperatursupraleitern eingeführt, und werden in der Literatur mit γ und γ_B bezeichnet.

Im Fall des "dirty limit" gilt:

$$\gamma = \frac{\rho_S \xi_S}{\rho_N \xi_N} \quad ; \quad \gamma_B = \frac{R_B}{\rho_N \xi_N} \quad (21)$$

wobei

ρ_S : spezifischer Widerstand des Supraleiters im normalleitenden Zustand

ρ_N : spezifischer Widerstand des Normalleiters

R_B : Grenzflächenwiderstand

ξ_S : Kohärenzlänge des Supraleiters

ξ_N : Kohärenzlänge des Metalls aufgrund des Proximity-Effekts

Der Parameter γ charakterisiert die Diffusion von Einzelelektronen in den Supraleiter. Mit zunehmender Diffusion wird das Paar-Potential schon im Supraleiter reduziert, der qualitative Verlauf ist in Abb. 14 dargestellt. Dieses ist beispielsweise der Fall wenn die Grenzfläche aus einem Supraleiter mit hohem spezifischen Widerstand für die Einzelelektronen und einem Metall mit geringem spezifischen Widerstand besteht. Im

umgekehrten Fall, d.h. der Supraleiter hat gute Normalleitfähigkeit, das Metall hingegen leitet schlecht, wird γ klein und der *Proximity-Effekt* führt nur zu einer geringen Absenkung des Paar-Potentials im Supraleiter. Für diesen Fall ist das Paar-Potential auch im angrenzenden Metall maximal.

Die hier diskutierte Absenkung des Paar-Potentials an der Grenzfläche wird in der Literatur als "intrinsische Absenkung" bezeichnet, da sie eine direkte Folge des *Proximity-Effekts* ist und nur durch eine geeignete Auswahl der Materialien für Supraleiter und Normalleiter beeinflusst werden kann.

Im Parameter γ_B geht neben dem spezifischen Widerstand ρ_N des Metalls und seiner Kohärenzlänge ξ_N , auch der sogenannte Grenzflächenwiderstand R_B ein, dessen physikalische Bedeutung man sich wie folgt veranschaulichen kann. Transpotiert man ein Elektron von einem Supraleiter durch die Barriere in den anderen, so wäre bei einer idealen Grenzfläche nur der normaleitende Widerstand der Barriere zu überwinden. Tatsächlich beobachtet man aber einen höheren Widerstand. Die Differenz wird als Grenzflächenwiderstand R_B bezeichnet.

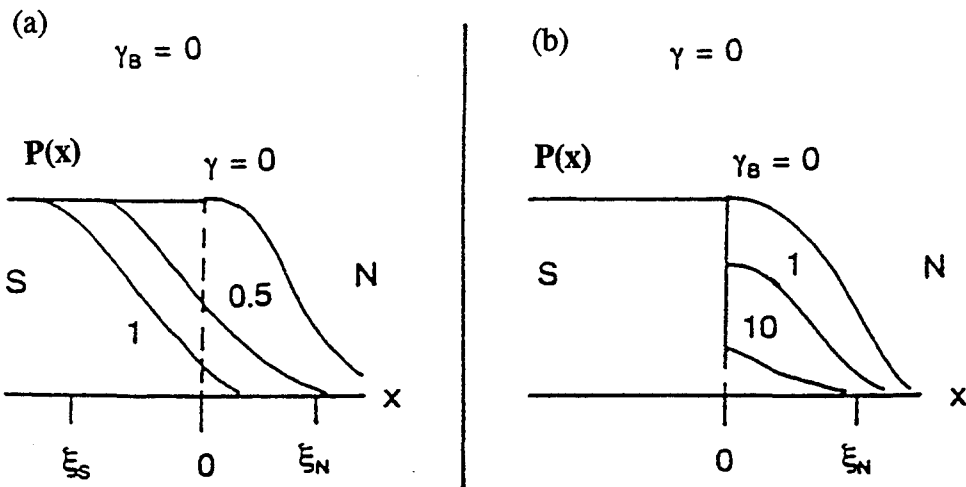


Abb. 14 Abhängigkeit des Paar-Potentials an einer S/N-Grenzfläche von γ und γ_B ,
(a) $\gamma_B = 0$, (b) $\gamma = 0$

In Abb. 14 wird der Einfluß der Parameter γ und γ_B auf die Cooper-Paar-Dichte gezeigt. Ein großer Grenzflächenwiderstand R_B , also ein großes γ_B , führt zu einem Sprung des Paar-Potentials an der Grenzfläche. Mit anderen Worten: selbst wenn die Diffusion der Einzelelektronen äußerst gering ist ($\gamma \ll 1$), und das Paar-Potential des Supraleiters groß ist, bestimmt der Grenzflächenwiderstand R_B die Diffusion der Cooper-Paare in den Normalleiter. Der kritische Strom durch einen so realisierten SNS-Kontakt ist gering oder gar Null. Die elektrischen Eigenschaften hängen in diesem Fall im wesentlichen vom Grenzflächenwiderstand R_B ab, und weniger von der Dicke der metallischen Barriere.

Während γ allein durch Materialgrößen bestimmt ist, geht mit dem Grenzflächenwiderstand R_B in γ_B eine Größe ein, die die mikrostrukturellen und elektronischen Eigenschaften der Grenzfläche berücksichtigt.

2.7. Feldeffekt

2.7.1. Feldeffekt in Metallen

Zwei Elektroden sind über einen leitenden Kanal miteinander verbunden. Ein elektrisches Feld kann die Leitfähigkeit des Kanals und damit seinen Stromfluß verändern. Diese Erscheinung wird als *Feldeffekt* bezeichnet.

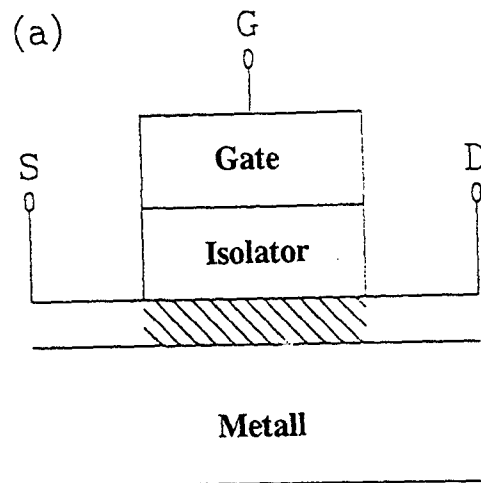


Abb. 15 Schematische Darstellung eines Feldeffektbauelements. Drain (D) und Source (S) sind durch eine Isolation von der Gate-Elektrode (G) getrennt.

In Abb. 15 ist der prinzipielle Aufbau zur Untersuchung des Feldeffekts dargestellt. Zwei Elektroden, die als Drain (D) und Source (S) bezeichnet werden, sind durch eine leitende Schicht, dem sogenannten Drain-Source-Kanal, verbunden. Zunächst sei angenommen, daß der Kanal aus einem Metall mit einer freien Ladungsträgerdichte n und einer Dielektrizitätskonstante ϵ_r besteht. Über dem Kanal befindet sich, elektrisch von diesem durch eine Isolationsschicht der Dicke d getrennt, eine weitere Elektrode, die sogenannte Gate-Elektrode. Wird zwischen Gate-Elektrode und Kanal eine elektrische Spannung angelegt, die als Gatespannung U_G bezeichnet wird, verhindert die Isolationsschicht einen merklichen Stromfluß zwischen Gate und Kanal. Die Anordnung Gate-Elektrode / Isolation / metallischer Kanal kann als Plattenkondensator angesehen werden, wobei die Gate-Isolation die Dielektrizitätskonstante ϵ_G besitzt. Die folgende Diskussion des Feldeffekts orientiert sich an Veröffentlichungen von Kleinsasser [38]. Über die Spannung zwischen den Kondensatorplatten, also über die Gate-Spannung U_G , wird die freie Ladungsdichte auf den Platten und damit deren Leitfähigkeit in der Nähe der Grenzfläche beeinflusst. Das elektrische Feld $E = U_G / d$ im Kondensator erzeugt auf den Platten jeweils die Flächenladungsdichte $\delta q = c_G U_G = \epsilon_0 \epsilon_G E$, dabei ist c_G die Kapazität pro Flächeneinheit, und ϵ_0 steht für die Dielektrizitätskonstante des Vakuums. Für einen metallischen Kanal gilt $\delta q = e \delta n_s$, wobei n_s die freie Ladungsträgerdichte des Metalls pro Flächeneinheit ist. Somit ergibt sich für die relative Änderung der freien Ladungsträgerdichte pro Fläche:

$$\frac{\delta n_s}{n_s} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_G E}{e n_s} \quad (22)$$

Mit Hilfe der Poisson-Gleichung kann das Eindringen des elektrischen Feldes in den metallischen Kanal beschrieben werden:

$$\frac{d^2 V(z)}{dz^2} = \frac{\rho}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (23)$$

dabei bezeichnet $V(z)$ das Potential des elektrischen Feldes im Kanal, und ρ ist die vom Feld erzeugte Ladungsdichte.

Für einen metallischen Kanal erhält man die vom elektrischen Feld erzeugte Ladungsdichte ρ aus der Abweichung der freien Ladungsträgerdichte von ihrem Gleichgewichtswert, d. h. $\rho(z) = e^2 N(0) V(z)$, wobei $N(0)$ für die Zustandsdichte des Metalls an der Fermi-Fläche steht. Setzt man ρ in die Poisson-Gleichung ein, ergibt sich eine exponentielle Abnahme des elektrischen Potentials im metallischen Kanal:

$$V(x) \sim e^{-x/\lambda_{el}} \quad (24)$$

mit

$$\lambda_{el} = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{e^2 N(0)}} \quad (25)$$

λ_{el} wird als Abschirmlänge bezeichnet und nimmt für Metalle aufgrund ihrer hohen Ladungsträgerdichte einen Wert von $\lambda_{el} \approx 1 \text{ \AA.}$ an.

Beispiel:

Betrachtet wird ein 10 nm dicker metallischer Kanal mit einer freien Ladungsträgerdichte von $n = 5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$. Die Zahl der freien Ladungsträger pro Fläche beträgt somit $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. Für eine Feldstärke von 10 MV/cm, eine typische Feldstärke die man in heutigen Bauelementen erreicht, und einem $\epsilon_G = 10$, ergibt sich eine Änderung der freien Ladungsträger pro Fläche von $\delta n_s = 5,5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. Bezogen auf den 10 nm dicken Kanal ändert sich demnach die elektrische Leitfähigkeit um weniger als 0,1 %, vorausgesetzt, daß die Beweglichkeit der Ladungsträger an der Grenzfläche zum Isolator unverändert bleibt. Letztendlich wird also die Beobachtung des Feldeffekts im metallischen Kanal durch die hohe Dichte an freien Ladungsträgern erschwert.

Eine Beschreibung des Feldeffekts für einen halbleitenden Kanal findet sich in einschlägigen Lehrbüchern der Festkörperphysik. Der Einfluß des elektrischen Feldes auf die Leitfähigkeit des Kanals wird durch eine Verbiegung von Valenz- und Leitungsband

beschrieben. Der auf den Feldeffekt basierende Transistor, der Feldeffekttransistor, ist das Grundelement der CMOS-Technik (complimentary metall oxide semiconductor). Die meisten kommerziell erhältlichen Mikroprozessoren sind in CMOS-Technik hergestellt.

2.7.1. Feldeffekt in Supraleitern

Betrachtet wird wieder Abb. 15. Anstelle des metallischen Kanals soll nun ein konventioneller Supraleiter verwendet werden. Die aufgrund des elektrischen Feldes veränderte Ladungsträgerdichte führt bei dem Supraleiter u. a. zu einer Veränderung der Sprungtemperatur und des kritischen Stromes. Eine theoretische Betrachtung des Feldeffekts in Supraleitern findet sich in [39]. In den ersten Experimenten mit supraleitendem Kanal beobachteten Glover und Sherrill [40] eine Verschiebung der Sprungtemperatur von nur 0,1-1 mK (!). Deutlich größere Feldeffekte sind für konventionelle Supraleiter nicht bekannt. Bei der Berechnung der Abschirmlänge λ_{el} für Supraleiter wird vom Thomas-Fermi-Modell ausgegangen. Wie bei den Metallen führt die hohe Ladungsträgerdichte der konventionellen Supraleiter zu einer Abschirmlänge im Bereich einiger Ångström, wodurch der Feldeffekt nur gering ausfällt.

Bei den Hochtemperatursupraleitern ist die Ladungsträgerdichte um mindestens eine Größenordnung kleiner als bei den Metallen und konventionellen Supraleitern. So beträgt die freie Ladungsträgerdichte für Kupfer $5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ wird aber nur ein Wert von $(3-4) \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ [41] genannt. In Anlehnung an das Thomas-Fermi-Modell wird eine Abschirmlänge λ_{el} eingeführt:

$$\lambda_{el} = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{e^2 n_{eff}}} \quad (26)$$

Neben der dielektrischen Konstante des Hochtemperatursupraleiters ϵ_r ($\epsilon_r \approx 25$ für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$) geht als weiterer Materialeigenschaft die sogenannte effektive Ladungsträgerdichte n_{eff} ein. Im Thomas-Fermi-Modell gilt $n_{eff} = dN/dE(E_F)$. Dabei wird vorausgesetzt, daß das Material isotrop und gleichzeitig dN/dE am Fermi-Niveau konstant ist. Dieses ist für Metalle der Fall. Für Hochtemperatursupraleiter ist diese Voraussetzung nicht erfüllt, da am Fermi-Niveau eine Van-Hove-Singularität auftreten kann [42]. Für Hochtemperatursupraleiter wird in Anlehnung an das Thomas-Fermi-Modell $n_{eff} = n$ verwendet werden [43], dabei ist n der gemessene Wert für die freie Ladungsträgerdichte des betrachteten Materials. Für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ergibt sich hieraus eine Abschirmlänge im Bereich von 5-10 Å.

Damit die supraleitenden Eigenschaften des Kanals durch das elektrische Feld merklich beeinflusst werden, sollte das Feld mindestens bis zu einer Tiefe eindringen, die vergleichbar mit der Kohärenzlänge des Hochtemperatursupraleiters ist. Daher sollte gelten

$$\lambda_{el} \geq \xi \quad (27)$$

Diese Forderung können konventionelle Supraleiter mit Kohärenzlängen von einigen hundert Nanometern und Eindringtiefen von rund 1 Å nicht erfüllen. Das erklärt anschaulich, weshalb der Feldeffekt in diesem Material äußerst gering ist.

Anders verhält es sich bei den Hochtemperatursupraleitern, die aufgrund ihrer geringeren Ladungsträgerdichte und ihrer größeren Dielektrizitätskonstanten Eindringtiefen von $\lambda_{el} \approx 5-10 \text{ \AA}$ haben, die damit also im Bereich der Kohärenzlänge dieser Materialien liegen. Hierdurch sind die Hochtemperatursupraleiter gegenüber den konventionellen Supraleiter hinsichtlich ihrer elektronischen Eigenschaften im Vorteil.

Die obige Bedingung hat aber noch eine weitere Konsequenz. Für einen deutlich ausgeprägten Feldeffekt darf die Dicke d des Kanals nicht wesentlich größer als die Eindringtiefe sein, da sonst der überwiegende Teil des Kanals nicht vom Feld beeinflusst wird. Folglich wäre eine Kanaldicke im Bereich der Kohärenzlänge wünschenswert, was im Falle der Hochtemperatursupraleiter bedeutet, daß die Kanaldicke nur wenige Nanometer betragen darf. In dieser ultradünnen Schicht sollte der Ordnungsparameter, wenn man die hohe Spruntemperatur ausnutzen will, möglichst groß sein. Damit sind an die Realisierung von Feldeffektbauelementen mit einem Kanal aus einem Hochtemperatursupraleiter hohe materialwissenschaftliche und technologische Anforderungen gestellt.

Herstellung der Dünnschichten

Es werden Aufbau und Funktion der Sauerstoffhochdruckputteranlage und der Sauerstoffbeladungsapparatur beschrieben. Ferner wird die Präparation von Targets, die Herstellung der Dünnschichten und der Strukturierungsprozeß dargestellt.

3.1. Überblick über Depositionsverfahren

Für die Herstellung von dünnen Oxidschichten, wie Hochtemperatursupraleiter und Perowskite, haben sich eine Vielzahl von Verfahren etabliert: Laser-Ablation [44], Elektronenstrahlverdampfen [45], Molekularstrahlepitaxie [46], metallorganisch chemische Dampfphasenabscheidung [47], sowie Kathodenzerstäubung [48]. Eine übersichtliche Darstellung dieser Verfahren findet sich in [49]. In der vorliegenden Arbeit wurden die Oxidschichten durch Kathodenzerstäubung hergestellt, weshalb nur dieses Verfahren in den folgenden Abschnitten beschrieben werden soll.

3.2. Die Kathodenzerstäubung

In einer mit Gas gefüllten Kammer befinden sich zwei Elektroden, zwischen denen eine Gleichspannung von einigen hundert Volt angelegt ist. Als Prozeßgas werde zunächst Argon bei einem typischen Druckbereich von 10^{-1} - 10^{-3} mbar verwendet. Das elektrische Feld zwischen den Elektroden regt eine selbstständige Gasentladung an. Dabei werden Elektronen zur positiv geladenen Elektrode (Anode) beschleunigt. Die von ihnen im elektrischen Feld aufgenommene Bewegungsenergie genügt, um die Prozeßgasatome durch Stöße zu ionisieren. Die auf diese Weise entstehenden positiven Argonionen werden zur negativ geladenen Elektrode (Kathode) beschleunigt. Die selbstständige Gasentladung entsteht nun dadurch, daß die bei der Ionisierung freiwerdenden Elektronen immer wieder neue Prozeßgasionen erzeugen.

Die selbstständige Gasentladung kann als leuchtendes Plasma, das sich im Zwischenraum Kathode - Anode ausbildet, beobachtet werden. Aufgrund der unterschiedlichen Beweglichkeit von Elektronen und Ionen bildet sich direkt unterhalb der Kathode ein sogenannter Dunkelraum aus, innerhalb dessen fast die gesamte Spannungsdifferenz der Elektroden abfällt. Im Bereich des Plasmas, das als solches ja leitend ist, fällt hingegen keine Spannung ab.

Man spricht nun von *Kathodenzerstäubung* oder *Sputtern*, da die in Richtung Kathode beschleunigten Ionen auf die Kathodenoberfläche treffen. Die Kathode ist so einem Bombardement von Prozeßgasionen ausgesetzt, und infolge dieser Stoßprozesse werden Atome aus dem Materialverbund der Kathode herausgeschlagen. An der Anode findet

dieser Prozeß bei Verwendung von Argon als Prozeßgas nicht statt, da Argon nur positive Ionen bilden kann. Desweiteren kann in der Regel der Beschuß der Anode mit Elektronen vernachlässigt werden, denn deren Impuls ist sehr viel kleiner als der der Ionen. Der Abstäubungsprozeß ist in [50,51] ausführlich beschrieben. Das beschleunigte Prozeßgasion gibt seine Energie über mehrere Stöße in Oberflächennähe ab. Ein großer Teil dieser Energie führt zwar unmittelbar zur Erwärmung des Targets, weshalb es in der Regel gekühlt werden muß, doch wird ein Teil auch dazu genutzt, daß Bindungen im Kathodenmaterial aufgebrochen werden. Die kinetische Energie der von der Kathode emittierten Teilchen, die zu über 90% neutral sind, liegt beispielsweise beim Beschuß mit Argonionen, deren kinetische Energie 10^2 - 10^3 eV beträgt, im Bereich von 1 - 100 eV [52,53]. Zum Teil bewegen sich die von der Kathode emittierten Teilchen in Richtung der Anode und lagern sich dort ab. Es findet also ein Materialtransport von der Kathode zur Anode statt, der zur Beschichtung von Substraten ausgenutzt werden kann. Es wird nun eine aus dem herzustellenden Material bestehende Massivprobe, das sogenannte *Target*, an der Kathode befestigt.

3.2.1. Sputtern mit Sauerstoff

Zum Sputtern von Oxiden benötigt man zur thermodynamischen Stabilität der auf dem Substrat wachsenden Dünnschicht einen Anteil von Sauerstoff im Prozeßgas. Im Gegensatz zu Argon kann Sauerstoff allerdings auch negative Ionen, wie O^- und O_2^- , bilden. Aufgrund ihrer negativen Ladung werden diese Ionen zur Anode beschleunigt, wodurch die auf dem Substrat wachsende Dünnschicht wieder abgetragen wird. Damit findet ein Sputterprozeß auch an der Anode statt. Dieser sogenannte *Rücksputtereffekt* läßt sich auf verschiedener Weise vermeiden oder zumindest verringern.

Eine Möglichkeit stellt das *Off-axis-Sputtern* dar, bei dem Substrat und Anode räumlich von einander getrennt sind. Eine weitere Möglichkeit ist das *Magnetronsputtern*. Darüberhinaus hat sich das *Hochdruckputterverfahren* als vorteilhaft bei der Deposition von Oxiden erwiesen. Hierbei wird der Rücksputtereffekt

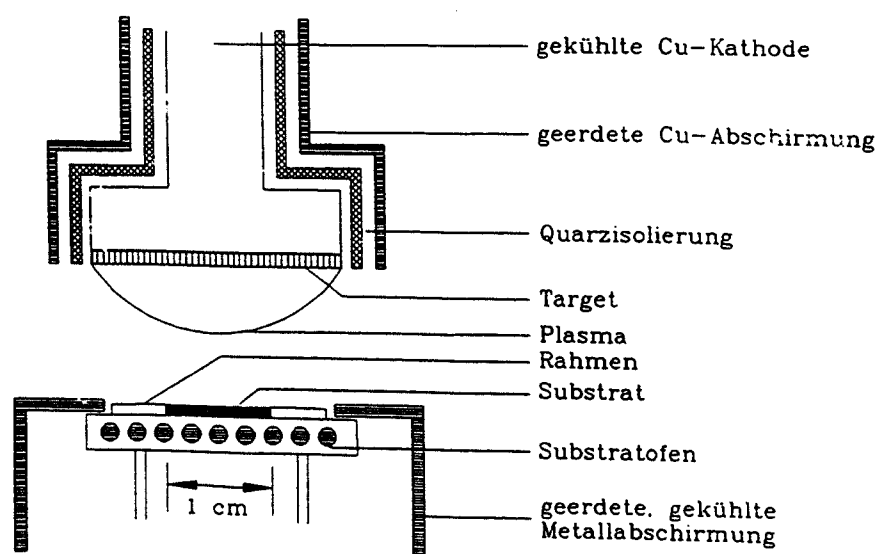


Abb. 16 Schematische Darstellung der Sauerstoffhochdruckputteranlage.

dadurch vermieden, daß bei zunehmendem Druck in der Sputterkammer, die mittlere freie Weglänge der Prozeßgasatome kleiner wird. Bei einigen mbar beträgt die mittlere freie Weglänge nur wenige Mikrometer. Die fast ausschließlich im Dunkelraum, also in unmittelbarer Nähe der Kathode beschleunigten Ionen, gelangen zwar bei positiver Ladung zur Kathode, die negativen Ionen aber, werden auf dem Weg zur weiter entfernten Anode im Prozeßgas weitgehend thermalisiert, d. h. sie verlieren durch Stöße den größten Teil ihrer kinetischen Energie, und der Sputtereffekt an der Anode, also der Rücksputtereffekt, ist vernachlässigbar.

In der vorliegenden Arbeit wurden die Dünnschichten aus Hochtemperatursupraleitern und Perowskiten ausschließlich mit dem Sauerstoffhochdruckputterverfahren nach Poppe et al. [54,55] hergestellt, dessen schematischer Aufbau in Abb. 16 dargestellt ist. An der gekühlten Kupferkathode ist das Target befestigt. Das Substrat befindet sich direkt auf dem Ofen, dessen Temperatur, die Heizertemperatur T_H , über ein Thermoelement, das an einem Temperaturregler angeschlossen ist, auf 0,1 °C eingestellt werden kann. Der Substratofen ist von einem Wärmeschild und einer wassergekühlten Abschirmung umgeben, die ein Aufheizen der Sputterkammer verhindern. Der Abstand Target-Ofen beträgt etwa 1-3 cm und kann mit einer Drehdurchführung eingestellt werden, wobei entweder der Ofen oder die Kathode in der Höhe verstellt wird. In der Regel besteht die Sputterkammer aus einem kommerziellen CF 100- oder CF 65-Doppelkreuzstück. Aufgrund der kurzen Dunkelraumzone befindet sich zwischen der Kathode und der geerdeten Abschirmung eine aus mehreren Quarzglasteilen bestehende Isolation, ohne die sich die Gasentladung aufgrund der kurzen Dunkelraumzone auch im Zwischenraum Kathode - Abschirmung ausbilden würde.

3.2.2. Die Sputterparameter

Der Sputterprozeß ist durch 5 Parameter gekennzeichnet. Neben der Heizertemperatur T_H , dem Sauerstoffdruck p_0 und dem Abstand d zwischen Ofen und Target, kann der Sputterstrom I_s durch das Target und die Sputterspannung U_s zwischen Target und Anode variiert werden. Strom I_s und Spannung U_s können aber nicht völlig unabhängig von einander gewählt werden, da die selbstständige Gasentladung nicht bei beliebigen Werten für I_s und U_s aufrecht erhalten werden kann. Eine Diskussion des Wertebereichs für Strom I_s und Spannung U_s ist in [56] dargestellt.

Die selbstständige Gasentladung wird üblicherweise strombegrenzt gesteuert, was bedeutet, daß sich die Sputterspannung U_s für den gewählten Strom I_s gemäß dem Ohmschen Gesetz aus der Summe der Widerstände des Targets und des Zwischenraums Target-Ofen einstellen kann. Dieses hat den Vorteil, daß eine Widerstandsänderung des Targets, was beispielsweise durch eine allmähliche Erwärmung während des Sputterns verursacht werden kann, zwar die Spannung U_s ändert, der Sputterstrom I_s und damit die Depositionsrate bleiben aber nahezu unverändert. Wird hingegen die Gasentladung über die Spannung U_s geregelt, verursachen geringe Widerstandsänderungen starke Änderungen des Sputterstroms [56]. Sputterstrom und -spannung wurden in der vorliegenden Arbeit über ein stabilisiertes Hochspannungsnetzgerät ($I_{\max} = 500$ mA, $U_{\max} = 600$ V) geregelt.

Das Zünden des Plasmas

Zum Zünden des Plasmas wird ein Druck von etwa 1,5 mbar in der Sputterkammer eingestellt. Das Netzgerät zur Steuerung der Gasentladung wird zunächst auf einem maximalen Strom von etwa 15 mA begrenzt (der Strom fließt jetzt natürlich noch nicht), dann wird die Spannung allmählich von Null ausgehend hochgefahren. Die Anordnung Target - Substratofen gleicht nun einem Plattenkondensator, das elektrische Feld verläuft nahezu homogen zwischen Target und Ofen. Ab etwa 400 V zündet die Gasentladung und ein Strom, welcher durch das Netzgerät auf etwa 15 mA begrenzt ist, fließt durch das Target. Gleichzeitig kann ein weiß leuchtendes Plasma unterhalb des Targets beobachtet werden. Da jetzt der Zwischenraum Target-Ofen durch das Plasma leitfähig ist, fällt die Spannung deutlich ab. Strom und Druck können nun langsam auf die gewünschten Werte erhöht werden. Wird der Strom beim Zünden des Plasmas nicht begrenzt, steigt beim Zünden der Sputterstrom sprunghaft auf einen großen Wert an, bei dem verwendeten Spannungsgerät wären dies immerhin 500 mA, was zu Rissen im Target führen kann.

Das Einsputtern eines neuen Targets

Bevor die Deposition mit einem neuen Target beginnen kann, muß es eingesputtert werden. Hierzu wird es mehrere Stunden bei geringem Druck von 1-2 mbar und geringem Strom, etwa 100 mA, gesputtert. Mit zunehmender Sputterzeit sinkt die Spannung. Fällt sie über mehrere Stunden nicht mehr ab, ist der Einsputtervorgang beendet und mit der Deposition der ersten Schicht kann begonnen werden.

3.2.3. Das rf-Sputtern

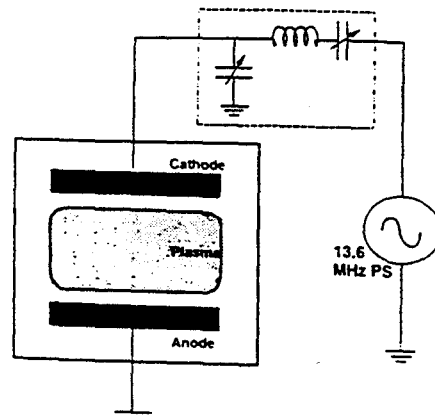


Abb. 17 rf-Sputtersystem mit Anpassungsnetzwerk.

Bisher wurde stillschweigend angenommen, daß das verwendete Target leitfähig ist, was für Hochtemperatursupraleiter auch der Fall ist. Selbst halbleitende Verbindungen wie $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, La_2CuO_4 oder SrCuO_2 lassen sich noch mit einer Gleichspannung sputtern, da ihre elektrische Leitfähigkeit zum Stromtransport noch ausreicht. Die Verwendung einer Gleichspannung wird auch als *dc-Sputtern* bezeichnet. Massivproben aus Isolatoren wie SrTiO_3 , MgO oder BaTbO_3 lassen aber keinen elektrischen Stromfluß zu und können deshalb nicht mehr mit Gleichspannung gesputtert werden.

Für Isolatoren wird das sogenannte *rf-Sputtern* angewendet, bei dem die elektrische Energie zur Aufrechterhaltung der Gasentladung über ein angelegtes Hochfrequenzfeld kapazitiv über das Target eingekoppelt wird. Die Frequenz des elektrischen Feldes beträgt üblicherweise einige MHz und liegt damit im Bereich der Radiofrequenz. Der typische Aufbau beim rf-Sputtern ist in Abb. 17 schematisch dargestellt [57]. Dabei wird eine Impedanzanpassung zwischen rf-Sender und der Targetelektrode verwendet, die verhindert, daß gegebenenfalls ein großer Teil der Leistung zum Sender zurückreflektiert wird.

Aufgrund ihrer hohen Beweglichkeit können nur die Elektronen dem hochfrequenten Wechselfeld folgen. Sie gelangen innerhalb einer Halbperiode des Wechselfeldes zu der von der Feldrichtung vorgegebenen Elektrode, wodurch direkt unterhalb dieser Elektrode ein elektrisches Potential aufgebaut wird. Bei der folgenden Halbperiode ändert das Wechselfeld seine Richtung und die Elektronen bauen das negative Potential an der anderen Elektrode auf. Innerhalb einer Halbperiode beschleunigt dieses Potential nun die Sauerstoffionen auf die jeweilige Elektrode, wodurch der Sputterprozeß eingeleitet wird. Bei symmetrischer Anordnung der Elektroden ist das von den Elektronen aufgebaute negative Potential an beiden Elektroden gleich groß, folglich kann kein zur Deposition notwendiger, gerichteter Materialtransport stattfinden. Erst wenn die Fläche der Targetelektrode wesentlich kleiner als die der Gegenelektrode ist, wodurch das von den Elektronen aufgebaute elektrische Feld am Target sehr viel größer als an der Gegenelektrode ist, läuft der Sputterprozeß verstärkt am Target ab. Um die gewünschte Verkleinerung der Targetelektrode zu erreichen, mußte die in Abb. 16 dargestellte Kathode modifiziert werden. Diese grundlegenden Arbeiten sind in [58] ausführlich dargestellt und diskutiert.

3.3. Die Dreikopf-sputteranlage

Die Herstellung von heteroepitaktischen Schichten, was Voraussetzung für elektronische Bauelemente ist, macht die Deposition von zwei oder mehreren Schichten aus verschiedenen Materialien notwendig, ohne daß dabei die Sputterkammer für ein Wechseln der Targets geöffnet werden muß, und die Schicht so mit der Laborluft in Berührung kommt.

Die erste Dreikopf-sputteranlage [58] nach dem Verfahren von Poppe et al. [54] besteht aus drei feststehenden, nebeneinander angeordneten Kathoden, deren Aufbau in Abb. 16 dargestellt ist. Durch Verschieben des Substratofens wird die Schichtfolge auf dem Substrat festgelegt. Die Strom- und Wasserzuführungen des Ofens mußten flexibel ausgeführt werden, was insbesondere bei den Wasserleitungen schwierig war [59]. Heute bildet diese Anlage das Rückrat für die Herstellung von SQUIDs aus $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ und $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Zwei Nachteile dieser Anlage sind zum einen die Größe der Sputterkammer, deren Durchmesser etwa 50 cm beträgt und der Substratofen, der im Vergleich zu feststehenden Öfen etwas häufiger zu Störungen neigt.

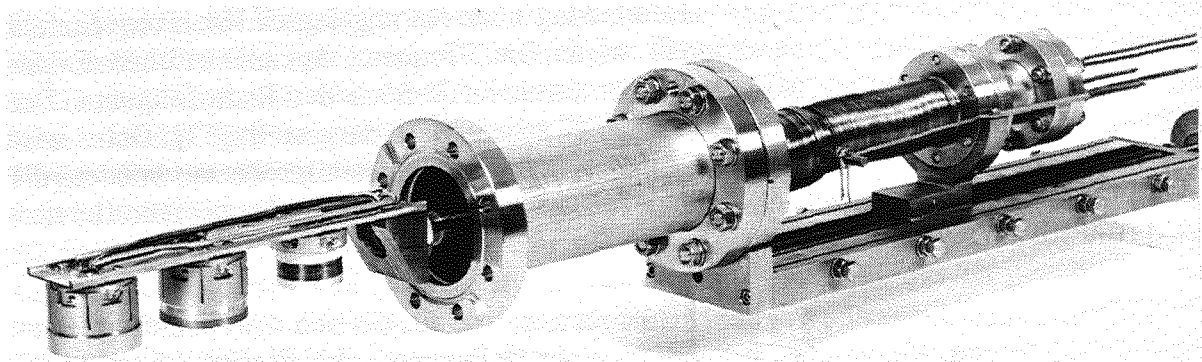


Abb. 18 Der mit drei Kathoden versehene Kupferblock (links im Bild) und die Transferstange mit Faltenbalg.

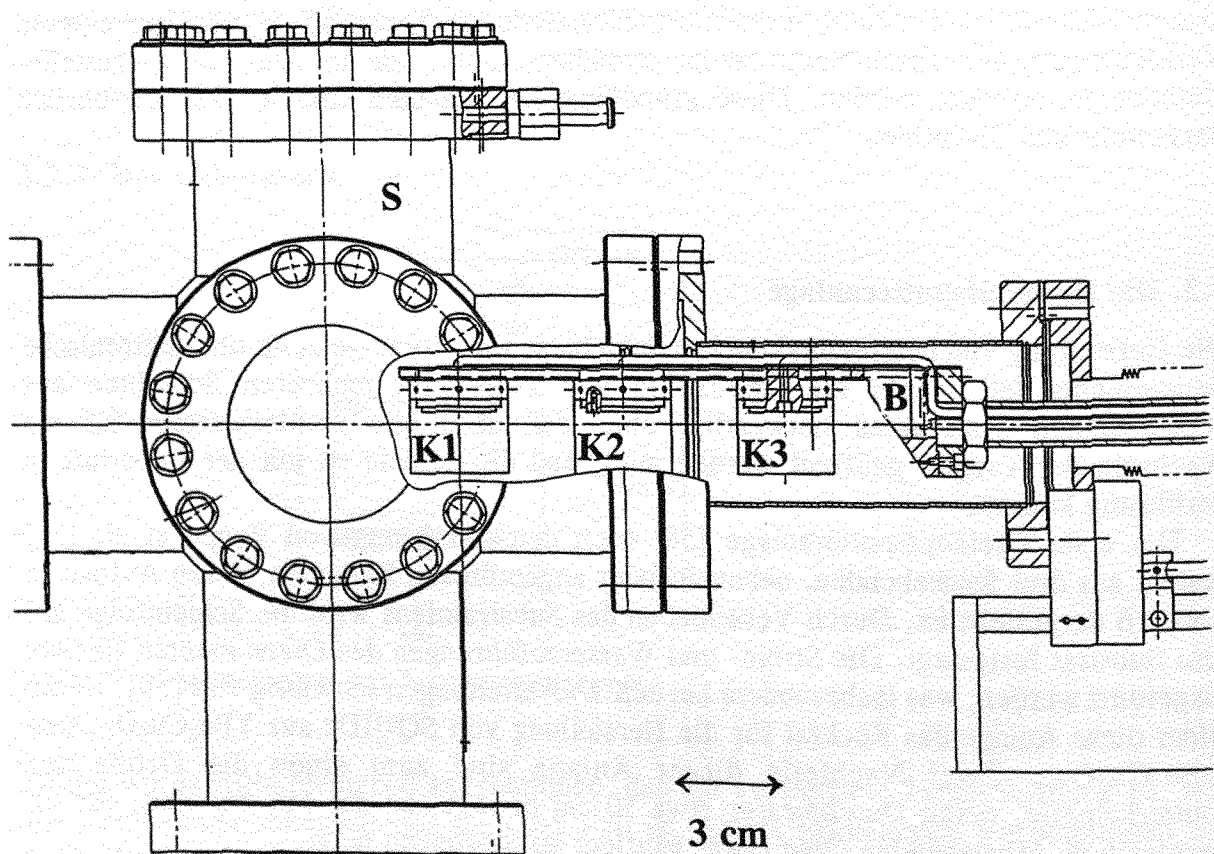


Abb. 19 Maßstabsgetreue Darstellung der Sputterkammer (S), des Kupferblocks (B) und der drei Kathoden (K1, K2 und K3).

Es wurde daraufhin eine Neukonstruktion überlegt, bei der drei Kathoden, wie in Abb. 18 dargestellt, an einem beweglichen, wassergekühlten Kupferblock geschraubt sind. Das hat mehrere Vorteile. Der Ofen kann feststehend montiert werden, die Wasserleitungen bestehen innerhalb der Sputterkammer, also im Bereich des Vakuums, aus stabilen Rohrleitungen. Erst außerhalb der Kammer sind sie flexibel gestaltet. Der Kupferblock ist über einen Faltenbalg an eine Transferstange montiert, die wiederum über eine Gewindespindel mit einem rechnergesteuerten Schrittmotor verbunden ist. Die Bewegung des Kupferblocks mit den drei Targets kann so rechnerunterstützt gesteuert werden.

Die Abb. 19 zeigt schematisch die Sputterkammer und den mit drei Kathodenköpfen versehenen Kupferblock. Damit der Kupferblock mit den drei Targets in seinen Dimensionen kompakt blieb, sind die Kathoden und ihre Isolationen technisch weiterentwickelt worden. Die Kathode besteht bei diesem Typ aus zwei, miteinander verschraubten Teilen. Das ist zum einen der Targethalter, an dem das Target befestigt wird, und zum anderen ein Kühlkörper aus Kupfer. Dieser Kühlkörper ist elektrisch isoliert, aber thermisch gut leitend mit dem wassergekühlten Kupferblock verbunden. Hierzu ist der Kühlkörper mit Schrauben, gefertigt aus einem isolierendem Kunststoff (Vespel), am Kupferblock angeschraubt, zwischen beiden Teilen befindet sich eine elektrisch isolierende Wärmeleitfolie. Die Verschraubung zwischen Targethalter und Kühlkörper erwies sich anfangs als problematisch. Die Vibrationen beim Verfahren des Kupferblocks lösten die Verschraubung, wodurch der Targethalter und mit ihm das Target in die Sputterkammer fiel. Abhilfe schaffte eine Indiumfolie zwischen beiden Teilen, die ein Lösen der Verschraubung verhinderte. Der Kühlkörper ist über ein Hochfrequenzkabel mit dem Hochspannungsnetzgerät verbunden. Die kompakte Bauweise ermöglicht es, den Kupferblock sowohl an CF100- als auch an CF65-Doppelkreuzstücken

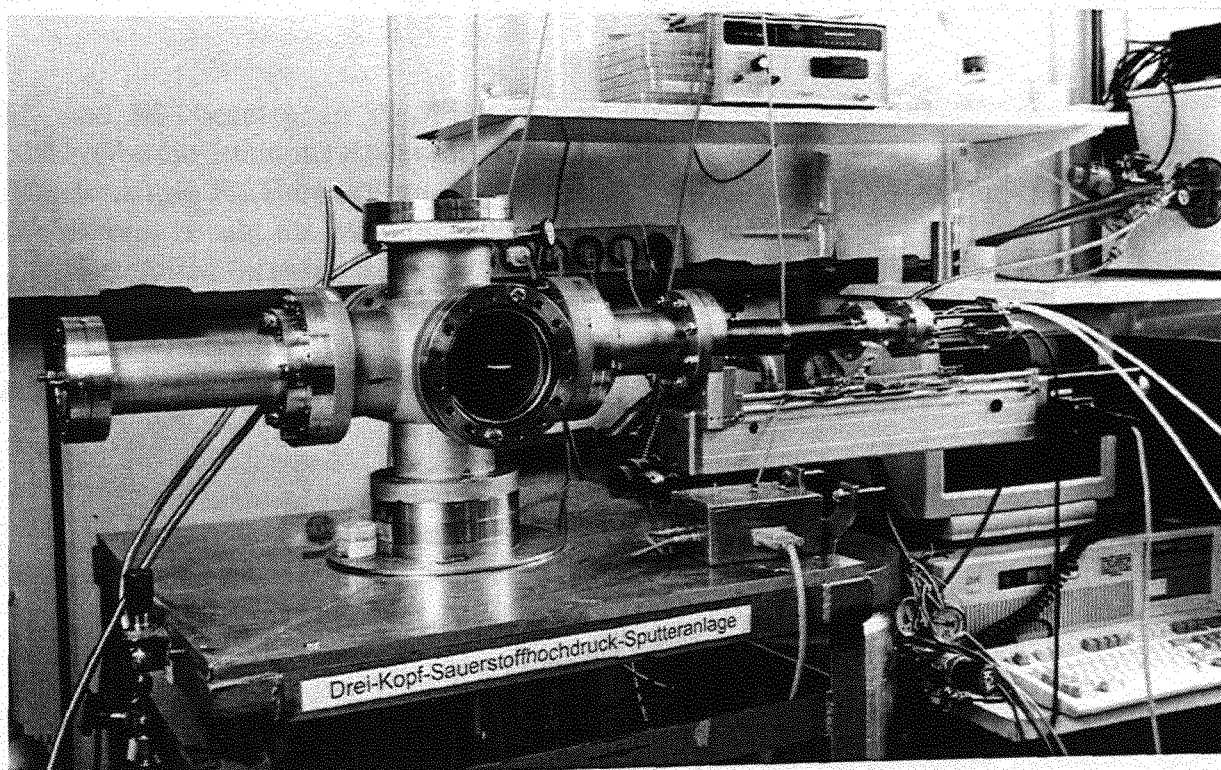


Abb. 20 Eine komplett installierte Dreikopfsputteranlage.

anzuflanschen. Abb.20 zeigt eine Dreikopf-sputteranlage, bestehend aus einem CF100-Doppelkreuzstück im Laboreinsatz. In der Sputterkammer ist deutlich das hell brennende Plasma zu beobachten. Aufgrund der geschilderten Bauweise kann praktisch jede Einzelkopf-Sputteranlage nachträglich, kostengünstig in eine Dreikopf-sputteranlage umgerüstet werden.

Das verwendete Pumpensystem

Das an der Sputterkammer angeschlossene Pumpensystem kann unterschiedlich gestaltet werden. Es folgt eine Beschreibung des während dieser Arbeit verwendeten Pumpensystems.

Zur Erzeugung des Grobvakuum stand eine ölfreie Membranpumpe zur Verfügung, die einen Enddruck von etwa 2 mbar erreichte. Während des Sputterbetriebs wurde die Kammer mit einer Absorptionspumpe abgepumpt. Sie war aus einem Edelstahl-Zylinder mit etwa 9 l Inhalt aufgebaut, der mit Zeolithkörnern gefüllt war und in einem Dewar mit flüssigen Stickstoff gekühlt wurde. Diese Pumpe erzeugte in der Kammer einen Enddruck von bis zu 10^{-3} mbar. Der zum Sputtern benötigte Sauerstoff wurde über eine Gasleitung eingeführt, der Druck in der Kammer konnte mit einem Nadelventil auf 0,05 mbar genau eingestellt werden. Der Sauerstoffdruck betrug beim Sputtern etwa 2-4 mbar.

Charakterisierungsmethoden

Es werden die Charakterisierungsmethoden der Mikrostruktur und der elektrischen Transporteigenschaften der Dünnschichten beschrieben.

4.1. Charakterisierung der Mikrostruktur

4.1.1. Rutherfordrückstreuung

Bei der Rutherfordrückstreuung [73], im folgenden RBS genannt, werden leichte, monoenergetische Ionen der Energie E_0 auf die Probe fokussiert, welche an den Atomkernen der Probe eine elastische Streuung erfahren. Die Energie E_1 und Intensität der rückgestreuten Ionen werden mit einem energieauflösendem Detektor gemessen. Dieses Rückstreupektrum gibt Auskunft über die vorhandenen Elemente (Massen), ihre Stöchiometrie und die Schichtdicke. Der Energieverlust der gestreuten Ionen kann klassisch aus Energie- und Impulserhaltung berechnet werden, hierzu wird der kinematische Faktor k eingeführt:

$$k = \frac{E_1}{E_0} = \left(\frac{\sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta} + M_1 \cos \theta}{M_1 + M_2} \right)^2 \quad (1)$$

M_1 und M_2 bezeichnen die Massen von Projektil und Targetatom, der Winkel θ beschreibt die Richtungsänderung des Ions. Die Rückstreuenergie nimmt bei konstanter Primärenergie E_0 , Projektilmasse und Streugeometrie mit der Masse M_2 der Targetatome zu. Hierauf beruht die Massenanalyse der RBS-Messung.

Wesentlich difiziler ist die Berechnung der Rückstreuenergie, wenn die Ionen nicht an der Oberfläche, sondern in einer Tiefe x der Probe gestreut werden. Die Energiedifferenz ΔE zwischen ein an der Oberfläche und einem in der Tiefe x gestreutem Ion ist für gegebene Streugeometrie linear zu x

$$\Delta E = Sx \quad (2)$$

S bezeichnet den Energieverlustfaktor in Oberflächennäherung. Dieser kann aus dem Bremsquerschnitt ϵ berechnet werden,

$$\epsilon = \frac{1}{N} \frac{dE}{dx} \quad (3)$$

welcher Tabellenwerken [74] entnommen wird. Der Bremsquerschnitt berechnet sich,

falls mehrere Atomsorten im Target vorliegen, nach der Braggschen Regel als gewichtete Summe der jeweiligen Bremsquerschnitte.

Die Wahrscheinlichkeit für ein bestimmtes Rückstreueignis ist proportional zum Rutherford-Streuquerschnitt. Folglich streuen schwere Targetatome stärker als leichte, und eine hohe Projektilenergie führt zu einer Abnahme der Rückstreuenenergie.

Die Auswertung der Rückstreuenspektren erfolgt durch rechnerunterstützte Simulation, wobei als Parameter die Schichtdicke, die Dichte der Schicht und das zu erwartende stöchiometrische Verhältnis eingehen. Das zur Simulation verwendete Rechnerprogramm RUMP ist von L. R. Doolittle [75] entworfen worden. Die so ermittelte Schichtdicke ist auf etwa 5% genau, der Fehler der stöchiometrischen Koeffizienten beträgt rund ± 0.1 [76].

Informationen über die Qualität der Mikrostruktur werden durch Channelingmessungen [77] gewonnen, hierzu wird der Ionenstrahl entlang einer niedrig indizierten Kristallachse ausgerichtet. Aufgrund von Kleinwinkelstößen an den Atomreihen werden die Ionen wie in einem Kanal geführt, infolge ihrer hohen Energie sehen sie das Kristallgitter völlig erstarrt. Kleinwinkelstöße und somit Ionengitterführung finden nur statt, falls der Ionenstrahl besser als auf einen kritischen Winkel Ψ_c , dessen Wert bei ungefähr 1° liegt, entlang der Kristallrichtung ausgerichtet ist. Wie schon bei der RBS-Analyse wird das Rückstreuenspektrum der Ionen, dessen Intensität durch die Gitterführung wesentlich geringer ist, gemessen und analysiert. Es gibt zwei Ursachen für Rückstreuung. Zum einen sind es Gitterfehler, zum anderen erfährt ein Teil der Ionen Streuung unter großen Winkeln an der Oberfläche. Diese werden nicht mehr vom Gitter geführt und sind Ursache für den sogenannten "Surface-Peak" im Channeling-Spektrum.

Eine Aussage über die Kristallqualität erfolgt, indem das Channelingspektrum mit dem Spektrum einer "Random-Messung" verglichen wird, hierzu wird die Probe um ca. 5° aus der Normalen gekippt und während der Messung um die Probennormale gedreht. Der Quotient zwischen Channeling- und Randomrückstreuung unmittelbar hinter dem Surface-Peak wird als Minimum-Yield-Wert bezeichnet, dieser liegt bei Proben guter Epitaxie unter 10 %.

4.1.2. Röntgendiffraktometrie

Viele der in dieser Arbeit hergestellten Dünnschichten wurden mit einem Dreikreisdiffraktometer der Firma R. Seiffert [78] untersucht, die Diffraktogramme wurden in Bragg-Bretano-Geometrie aufgenommen. Die Abb. 22 verdeutlicht schematisch den Aufbau der Anlage. Der von der feststehenden Quelle ausgehende Röntgenstrahl schließt mit der Ebene, in der die Probe angeordnet ist, den Winkel ω und mit dem Detektor den Winkel 2ϑ ein. Nach der Bragg-Bedingung werden nur Reflexe beobachtet, wenn die reflexerzeugenden Kristallebenen und die Quelle einen Winkel $\omega = \vartheta$ einschließen. Dann sind Einfallswinkel und Ausfallswinkel bezüglich der Probe gleich. Die Probe kann um die Oberflächennormale gedreht werden, der Drehwinkel wird mit Φ bezeichnet.

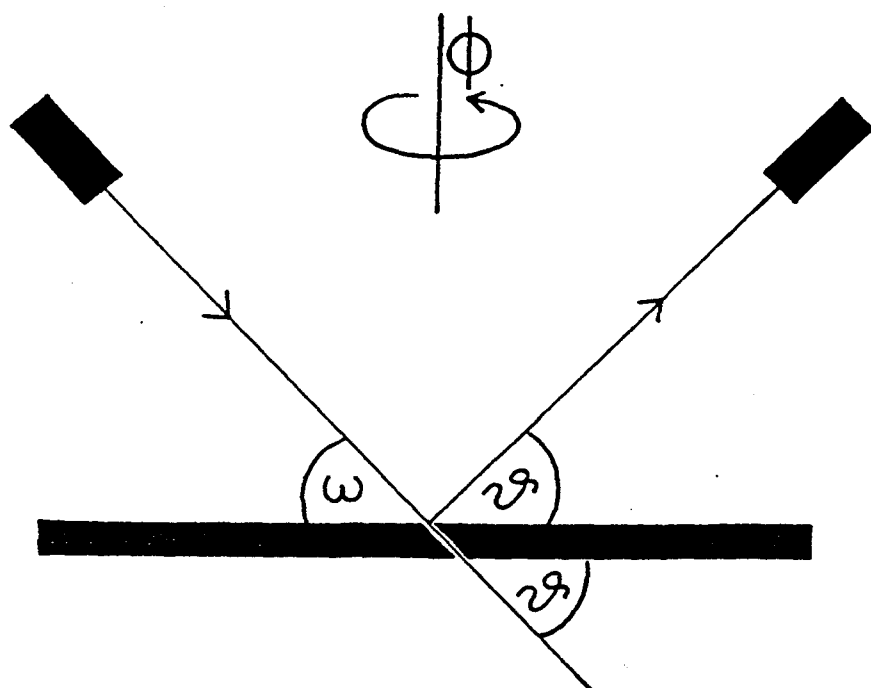


Abb. 22 Darstellung der Bragg-Bretano-Geometrie.

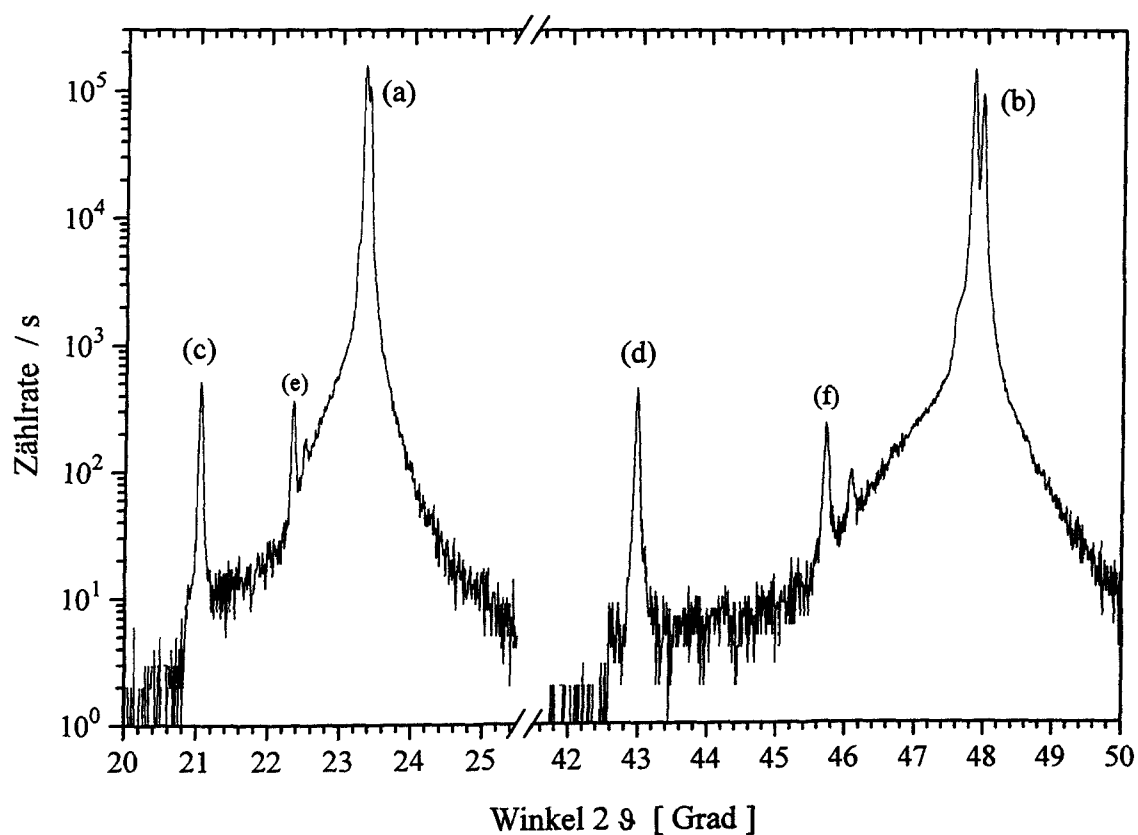


Abb. 23 Die bei einer $\vartheta/2\vartheta$ -Messung beobachteten Reflexe eines SrTiO_3 -Substrat, auf dem keine Dünnschicht deponiert wurde. Die Reflexe (a) bis (f) werden durch folgende Röntgenlinien erzeugt: (a), (b) durch Cu K_α , (c), (d) durch Cu K_β , (e), (f) durch W L_α .

Im sogenannten " $\vartheta/2\vartheta$ -Modus" bleibt Φ konstant und die Winkel ω und 2ϑ werden variiert, und zwar stehen die jeweiligen Winkeländerungen im Verhältnis 1:2. Aufgrund der beobachteten Reflexe wird der Netzebenenabstand der reflexerzeugenden Kristallebenen bestimmt. Werden beispielsweise die (00l)-Reflexe beobachtet, kann die Länge der c-Achse bestimmt und zusammen mit den Ergebnissen der RBS-/Channeling-Analyse auf das Wachstum einer bestimmten Phase geschlossen werden.

Im " ω -Modus" wird nur der Winkel ω verändert, d.h. ein perfekt gewachsener Kristall würde aus der Bragg-Bedingung geführt. Die Breite dieser "Rocking-Kurve" ist ein Maß für die Winkelverkipfung [79] der Netzebenen, die in Reflexionsstellung stehen. Zusammen mit dem Minimum-Yield-Wert der Rutherforddrückstreuung hat man damit zwei Meßgrößen für die Charakterisierung der Epitaxie der Dünnschichten zur Verfügung.

Der " Φ -Modus" erlaubt die gegenseitige Orientierung von Schicht und Substrat zu untersuchen. Hierzu werden ω und 2ϑ so eingestellt, daß ein asymmetrischer Röntgenreflex beobachtet werden kann. Während der Messung wird die Probe um ihre Flächennormalen gedreht. Der Röntgenreflex erscheint so oft, wie durch die Kristallsymmetrie festgelegt wird.

Abb. 23 zeigt die $\vartheta/2\vartheta$ -Messung eines SrTiO_3 -Substrats. Da im Winkelbereich zwischen 25° und 42° keine Reflexe beobachtet wurden, ist dieser Bereich aus Gründen der Übersichtlichkeit in Abb. 23 weggelassen. Der (100)- und (200)-Substratreflex der $K_{\alpha 1}$ -Linie des Kupfers sind mit (a) und (b) bezeichnet. Die mit (c) und (d) markierten, schwächeren Reflexe werden durch Beugung von der $K_{\beta 1}$ -Linie des Kupfers am Substrat erzeugt.

Zwischen den jeweiligen Substratreflexen von $K_{\beta 1}$ und $K_{\alpha 1}$ kann jeweils ein weiterer Reflex beobachtet werden, die mit (e) und (f) markiert sind. Ihre Entstehung kann wie folgt verstanden werden. Setzt man voraus, daß diese Reflexe durch Beugung einer noch unbekannten Wellenlänge λ am Substrat entstehen, kann die Wellenlänge aus der Lage der Reflexe berechnet werden.

Es ergibt sich eine Wellenlänge von $\lambda = 1.476 \text{ \AA}$. Sie kann als $L_{\alpha 1}$ -Linie von Wolfram identifiziert werden, das wahrscheinlich als Elektronenquelle in der Röntgenanlage dient. Für die Reflexe (b), (e) und (f) kann die Aufspaltung der entsprechenden Röntgenlinien beobachtet werden.

Die rechnerunterstützte Auswertung bezieht sich nur auf die $K_{\alpha 1}$ -Linie des Kupfers. Folgende Linien, deren Wellenlängen aus [80] entnommen worden, können im Röntgendiffraktogramm beobachtet werden:

Cu $K_{\alpha 1}$	= 1.540598 \AA
Cu $K_{\alpha 2}$	= 1.544426 \AA
Cu $K_{\beta 1}$	= 1.392251 \AA
W $L_{\alpha 1}$	= 1.4765 \AA
W $L_{\alpha 2}$	= 1.4875 \AA

4.1.3. Hochauflösende Elektronenmikroskopie

Die Transmissionselektronenmikroskopie und insbesondere die hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie sind wichtige Hilfsmittel zur Untersuchung der Mikrostruktur von Festkörpern. Die zu untersuchenden Proben, die nur ca. 200 nm dick sein dürfen, werden von Elektronen hoher Energie (100-400 keV) durchstrahlt, die kinetische Energie entspricht also fast ihrer Ruhemasse. Die Mikrostruktur wird von einem elektromagnetischen Linsensystem abgebildet. Die Bildentstehung ist im Elektronenmikroskop komplizierter als im optischen Mikroskop, erschwert wird die Auswertung durch Fehler der elektromagnetischen Linsen.

Der Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops sei hier nur angedeutet [81]. Als Elektronenquelle dient eine feine Kathodenspitze aus Wolfram oder LaB_6 , aus der durch thermische Emission Elektronen austreten. Das Kondensorsystem fokussiert den Elektronenstrahl auf das Objekt. Die Objektivlinse bündelt die durch die Probe transmittierten und unter gleichen Winkeln gebeugten Elektronen in der hinteren Brennebene und erzeugt dort ein Beugungsbild. Die abgelenkten Strahlen werden mit elektromagnetischen Linsen zur Interferenz gebracht und erzeugen in der zweiten Fourierebene ein vergrößertes Bild des Objekts. Das so entstehende Zwischenbild wird von den Zwischenlinsen weiter vergrößert. Das endgültige Bild entsteht dann durch die Projektorlinse auf dem Fluoreszenzschirm.

Man bezeichnet den auf dem Schirm beobachteten Bildkontrast als Beugungskontrast, wenn dieser aufgrund der Bragg-Bedingung entsteht. Diese Methode wird in erster Linie zur Untersuchung von Ausscheidungen und Versetzungen verwendet. Ein weiterer Bildkontrast ergibt sich aus der Wechselwirkung der Elektronen mit dem Kristallgitter, die zu einer Phasenverschiebung der Elektronenwellen führt. Diese Phasenverschiebung kann bei leicht defokussierter Linse kontrastiert werden. Der entstehende Bildkontrast wird als Phasenkontrast bezeichnet. Die in diesen Bildern enthaltene Information ist nicht direkt interpretierbar, da es sich um ein Interferenzmuster handelt, das von Probendicke, Fokussierung und der optischen Parameter, z. B. Linsenfehler, abhängt.

Ziel der Bildsimulation [82] ist es, diese Information durch Berechnung eines Bildes, basierend auf einem atomaren Modell der Probe, und anschließendem Vergleich mit dem tatsächlich beobachteten Bild zugänglich zu machen. Hierfür werden zwei Verfahren verwendet.

Das Bethe-Bloch-Verfahren betrachtet die relativistisch korrigierte Schrödinger-Gleichung, deren Lösung als Überlagerung von Blochwellen angesetzt wird.

Der "Multi-Slice-Formalismus" zerlegt das Kristallgitterpotential in einzelnen Schichten, die aus einer Beugungsebene und einem potentialfreien Raum bestehen. Dadurch wird die Streuung am Atompotential innerhalb einer Schicht auf einen einzigen Beugungsprozeß reduziert. Die von der Multi-Slice-Methode geforderte Rechenleistung ist im Vergleich zu den Erfordernissen des Bethe-Bloch-Verfahrens geringer.

Die Probenpräparation verlangt vom Experimentator ein hohes Maß an Geschicklichkeit und Geduld. Das Rohmaterial muß für die Querschnittspräparation in rechteckige Stäbchen mit den Maßen 1 mm \times 2.5 mm und für die Rückdünnung in kreisförmige Proben mit einem Durchmesser von 3 mm präpariert werden. Nachdem diese Proben bis auf eine Dicke von 100-150 μm abgeschliffen sind, wird mit einem Schleifrad eine konkave Mulde in die Probenmitte geschliffen. An der tiefsten Stelle der Mulde beträgt die Restdicke noch 20 μm . Zum Schluß werden in der sogenannten Ionendünnung Ar^+ -Ionen mit einer Energie von 5 kV auf die Probe geschossen, bis in

der Mitte der Mulde ein feines Loch entsteht. Am Rand des Loches bildet sich ein keilförmiges Probenprofil, das von Elektronen transmittiert werden kann. Diese jetzt winzigen und sehr zerbrechlichen Proben können nun im Elektronenmikroskop untersucht werden.

4.2. Spezifischer Widerstand bei Raumtemperatur

Da der spezifische Widerstand für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ mit der Mikrostruktur korreliert, kann die Groboptimierung dieser Phasen über den Raumtemperaturwert des spezifischen Widerstands erfolgen. Eine Meßmethode ist das Verfahren von van der Pauw [83]. Hierzu werden vier äquidistant angeordnete Federkontakte vorsichtig auf die Dünnschicht gedrückt und der Widerstand in zwei Konfigurationen vierpunktmäßig gemessen. Dieses ist in Abb. 24 dargestellt.

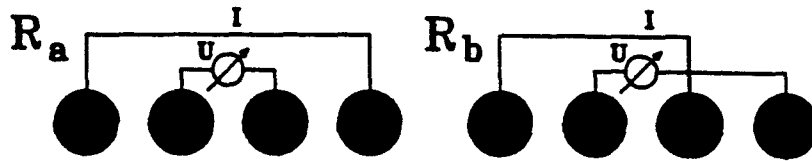


Abb. 24 Kontaktgeometrie zur Ermittlung des spezifischen Widerstands.

Bei homogener Schichtdicke d und Isotropie des Widerstands in der Schichtebene kann der spezifische Widerstand ρ wie folgt bestimmt werden.

$$\rho = \frac{\pi d}{2f} (R_a + R_b) \quad (4)$$

Die Funktion f ist durch eine transzendente Gleichung gegeben,

$$\exp(f) = 2 \cosh\left(\frac{fR_a}{2R_b - R_a}\right) \quad (5)$$

welche sich mit einem Iterationsverfahren, z. B. mit dem Newton-Verfahren lösen läßt.

Die größte Fehlerquelle ist die Bestimmung der Schichtdicke d . Sie kann zwar lokal mit RBS auf 5 % genau bestimmt werden, variiert aber um bis zu 30 % auf dem Substrat. Das Meßverfahren für den temperaturabhängigen Probenwiderstand ist im Abschnitt . beschrieben. Für das Umrechnen der Probenwiderstände in spezifische Widerstände wird der mit dem Verfahren von van der Pauw bestimmte Raumtemperaturwert als Bezugspunkt gewählt.

Sauerstoffdotierung von $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ -Dünnschichten

Es wird die Herstellung von $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ -Dünnschichten, sowie deren Dotierung mit Sauerstoff geschildert. Durch eine Behandlung der Schichten im Sauerstoffmikrowellenplasma wurden die anfangs halbleitenden Schichten supraleitend. Darüberhinaus wurden heteroepitaktische Schichtsysteme bestehend aus $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ untersucht.

5.1. Struktur und Eigenschaften von $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$

Die Verbindung $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ kristallisiert in der sogenannten K_2NiF_4 -Struktur, welche in Abb. 25 dargestellt ist. In dieser Kristallstruktur sind benachbarte CuO_2 -Ebenen durch zwei LaO-Ebenen getrennt, welche in (110)-Richtung um $a/2$ verschoben sind. Die Cu-Atome sind oktaedrisch von 6 Sauerstoffionen umgeben. Unterhalb einer Temperatur von 540 K geht die tetragonale Phase in eine orthorhombische Phase über, deren Gitterparameter bei Raumtemperatur [84] die Werte $c = 13,1494(6) \text{ \AA}$, $b = 3,820(3) \text{ \AA}$ und $a = 3,787(2) \text{ \AA}$ annehmen. $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ ist für $\delta = 0$ ein antiferromagnetischer Isolator. Ausgehend von der Elektronenkonfiguration der Elemente Cu: $[\text{Ar}](3d)^{10}(4s)^1$; La: $[\text{Xe}](5d)^1(6s)^2$ und O: $[\text{He}](2s)^2(2p)^4$, nehmen die Sauerstoffionen in $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ eine Valenz von O^{2-} an, während die La-Ionen dreiwertig sind. Aufgrund der Ladungsneutralität im Kristall hat dann das Kupfer den elektronischen Zustand Cu^{2+} . Das Cu-Atom verliert demnach sein äußeres 4s-Elektron und ein 3d-Elektron. Damit bleibt in der 3d-Schale des Cu-Ions ein Loch zurück, wodurch das Cu^{2+} -Ion in der $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ -Verbindung einen Spin $1/2$ besitzt. Das zugehörige magnetische Moment ordnet in dieser Verbindung unterhalb einer Néel-Temperatur von 326 K antiferromagnetisch. Aufgrund der oben diskutierten Valenzen der Ionen sind die CuO_2 -Ebenen bezogen auf eine Einheitszelle zweifach negativ geladen, was durch die beiden einfach positiv geladenen LaO-Ebenen ausgeglichen wird.

5.1.1. Doping von $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ mit Erdalkalimetallen

Ersetzt man ausgehend von $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ einige La^{3+} -Ionen durch zweiwertige Sr-Ionen, werden von den (La,Sr)O-Ebenen in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ weniger Elektronen in die CuO_2 -Ebenen transferiert, wodurch sich die Valenz der Cu-Ionen erhöht [85]. In der Verbindung $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ tritt für ein Sr-Gehalt von $0,06 < x < 0,26$ supraleitendes Verhalten auf. Die Sprungtemperatur wird für $x = 0,15$ mit 38 K maximal, wobei die Valenz der Kupferionen dann im Mittel 2,15 beträgt. Erhöht man ausgehend von $x = 0,15$ die Sr-Konzentration weiter, nimmt die Sprungtemperatur wieder ab, gleichzeitig erhöht sich die Kupfervalenz [86]. Man spricht jetzt von einer Überdotierung. Ähnliches beobachtet man für die Dotierung von $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{CuO}_4$ mit $\text{A} = \text{Ca}, \text{Ba}$. Die maximale Sprungtemperatur ist aber in beiden Fällen kleiner als für eine Dotierung mit Sr.

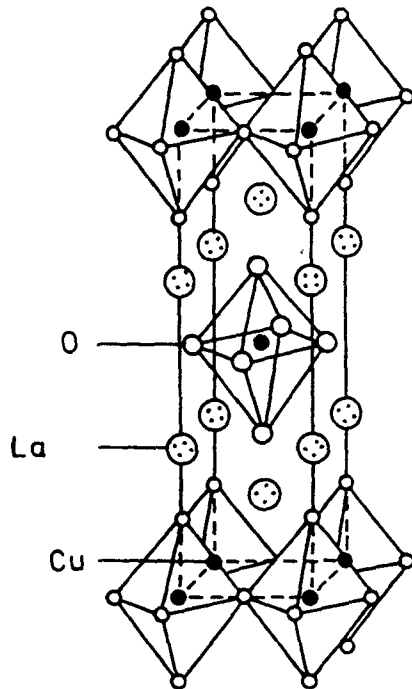


Abb. 25 Kristallstruktur von La_2CuO_4 .

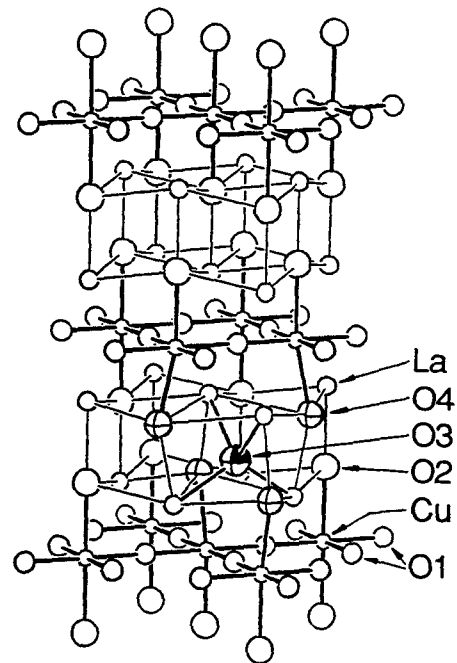


Abb. 26 Kristallstruktur von $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$. Das zusätzliche Sauerstoffatom O(3) befindet sich zwischen den LaO-Ebenen.

5.1.2. Dotierung von $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ mit Sauerstoff

Neben einer Dotierung von $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ mit den Erkalimetallen Ba, Sr und Ca kann auch durch eine Erhöhung des Sauerstoffgehalts in dieser Verbindung supraleitendes Verhalten erzeugt werden. Man betrachtet dann das System $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$, wobei δ den zusätzlichen Sauerstoff je Einheitszelle angibt. Grant et al. [87] konnten als erste Supraleitung in $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ beobachten, in dem sie ausgehend von der isolierenden Verbindung $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ ($\delta \approx 0$) den Sauerstoffgehalt ihrer Pulverproben durch ein verhältnismäßig einfaches Tempervverfahren bei 950 °C in Luft erhöhten.

5.1.3. Verschiedene Oxidationsverfahren

Für die Oxidation von $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ werden in der Literatur im wesentlichen zwei Verfahren diskutiert, die in unterschiedlichen Varianten angewendet werden. Neben einem Tempern in einer Sauerstoffatmosphäre, vorzugsweise unter gleichzeitigem Einsatz von Hochdruck bzw. aktiviertem Sauerstoff, sind in den letzten Jahren zunehmend elektrochemische Verfahren verwendet worden, beispielsweise von Wattiaux et al. [88] und Chou et al. [89]. Hierbei werden zwei Elektroden, von denen eine aus Platin und die andere aus $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ besteht, in eine stark oxidierenden Lösung eingetaucht. Als oxidierende Lösung werden beispielsweise KMnO_4 oder KOH eingesetzt. Im Gegensatz zum Sauerstofftempervn von $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ kann die elektrochemische Oxidation dieser Verbindung bei Raumtemperatur durchgeführt werden.

Bisher sind für die im Sauerstoff getemperten $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ -Proben maximale Sprungtemperaturen um 33 K berichtet worden. Beispielsweise haben Schirber et al. [90] $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ -Kristalle in einer Sauerstoffatmosphäre bei einem Druck von 3 kbar und einer Temperatur von 500 °C bis 600 °C getempert. Anschließend beobachteten sie eine Sprungtemperatur von 34 K. Die Anwendung von höherem Druck führte allerdings zu keiner deutlichen Steigerung der Sprungtemperaturen. Zhou et al. [91] wendeten einen Druck von 23 kbar an und variierten die Temperatur zwischen 400 °C und 800 °C, trotzdem blieb die Sprungtemperatur unverändert bei 34 K. Der Sauerstoffgehalt betrug für diese Proben $\delta \approx 0,035$.

Höhere Sprungtemperaturen lassen sich mit den elektrochemischen Verfahren erreichen. Rudolf und Schöllhorn [92], sowie Chou et al. [93] berichten von Sprungtemperaturen von 45 K und geben den Gehalt an zusätzlichem Sauerstoff mit $\delta = 0,12$ an.

5.1.4. Die Kristallstruktur von $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$

Mittels Neutronenstreuung an $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ -Pulverproben konnten Jorgensen et al. [94] und Radaelli et al. [95] den zusätzlichen Sauerstoff zwischen benachbarten LaO-Ebenen lokalisieren. In dieser Position, die in Abb. 26 durch O(4) gekennzeichnet ist, wird das Sauerstoffion von vier La-Ionen und von vier Sauerstoffionen O(3) umgeben. Der Abstand zwischen dem eingelagerten Sauerstoffion O(4) und den vier Sauerstoffionen O(3) beträgt nur etwa 1,9 Å. Diese vier Sauerstoffionen sind durch Einlagerung des zusätzlichen Sauerstoffs O(4) aus ihren ursprünglichen Positionen, welche in Abb. 26 mit O(2) gekennzeichnet sind, in die Position O(3) verschoben worden. Der Platz des zusätzlichen Sauerstoffs O(4) wurde auch in anderen Oxiden, die in der K_2NiF_4 -Struktur kristallisieren beobachtet, beispielsweise in $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ [96].

Man geht davon aus, daß durch eine negative Valenz des in die $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ -Struktur eingelagerten Sauerstoffs, die Valenz der Kupferionen ausgehend von Cu^{2+} für $\delta = 0$ erhöht wird [127]. Es ist allerdings in der Literatur umstritten, welche Valenz die zusätzlichen Sauerstoffatome zwischen den LaO-Ebenen tatsächlich annehmen. Ordnet man dem zusätzlichen Sauerstoff O_δ in $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ die Valenz O^{2-} zu, erhält man bei der optimalen Sauerstoffdotierung ($\delta = 0,12$), d. h. bei der Dotierung für die die höchste Sprungtemperatur erreicht wird, eine formale Kupfervalenz von +2,24. Dieser Wert ist im Vergleich zu $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ mit einer Kupfervalenz von 2,12 bei optimaler Dotierung deutlich größer.

In der Literatur wird ein weiteres Modell diskutiert [97,98], welches basierend auf der Lage des zusätzlichen Sauerstoffs in der Struktur die Hypothese aufstellt, daß zumindest ein Teil der in $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ eingelagerten Sauerstoffatome nicht als O^{2-} -Ion vorliegt, sondern aufgrund des kurzen Abstands von 1,9 Å zum nächsten Sauerstoffion mit diesem ein Peroxid-Ion O_2^{2-} bildet. Damit werden den CuO_2 -Ebenen weniger Elektronen entzogen, wodurch die Kupfervalenz für $\delta = 0,12$ einen Wert unterhalb von +2,24 für annehmen kann.

Für $\delta > 0,06$ beobachten Radaelli et al. [99] eine Mischbarkeitslücke des Sauerstoffs in $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$. Ihre elektrochemisch oxidierten Pulverproben bestanden aus zwei isostrukturellen Phasen. Aufgrund der gemessenen Gitterkonstanten und der Intensität der Reflexe der beiden Phasen folgerten sie, daß sich diese allein durch ihren Gehalt an zusätzlichem Sauerstoff unterscheiden. Die sauerstoffärmere Phase ist mit

einem Sauerstoffgehalt von $\delta \approx 0$ isolierend, während die sauerstoffreichere Phase einen Sauerstoffgehalt von $\delta \approx 0.08$ besitzt. Mit zunehmendem Sauerstoffgehalt in $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$, so ihre Schlußfolgerung, wächst nun der Anteil der sauerstoffreicheren Phase gegenüber der sauerstoffärmeren Phase.

Ahrens et al. [100] konnten durch Temperversuche zwischen 170 K und 220 K nachweisen, daß der zusätzliche Sauerstoff in $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ bis zu einer Temperatur von 190 K in dieser Struktur beweglich ist, was durch ähnliche Experimente von anderen Gruppen [101,102] bestätigt worden ist.

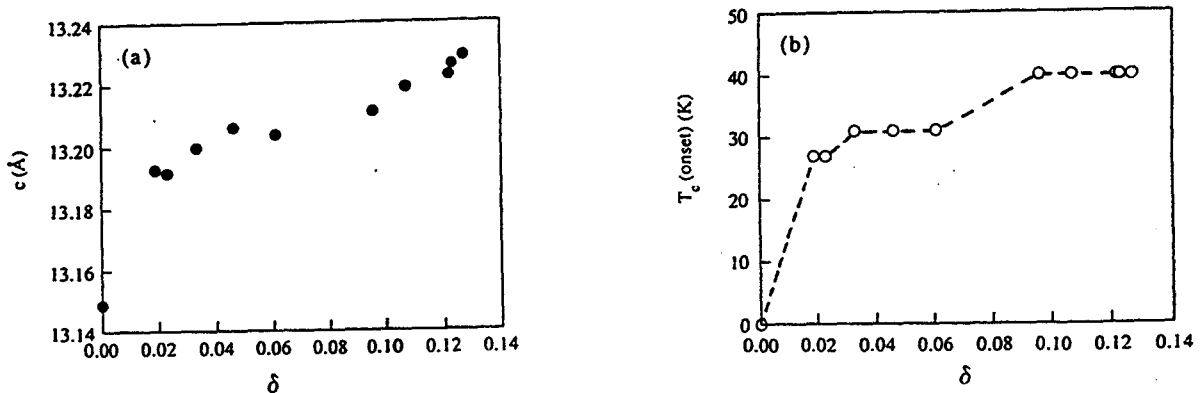


Abb. 27 Verlauf der Länge der c-Achse von $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ (a) und der Sprungtemperatur (b) in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt δ .

In Abb. 27a ist die Länge der c-Achse von $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ in Abhängigkeit vom Gehalt des zusätzlichen Sauerstoffs δ angegeben, in Abb. 27b findet sich die entsprechende Relation für die Sprungtemperatur von $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$. Die angegebenen Werte wurden von Takayama-Muromachi et al. [103] an elektrochemisch oxidierten $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ -Pulverproben gemessen. Dabei verwendete diese Gruppe eine KMnO_4 -Lösung und eine Oxidationstemperatur von 100 °C. Die Variation der c-Achsen-Länge und der Sprungtemperatur mit dem Sauerstoffgehalt weisen ein ähnliches Verhalten auf. Sowohl die Länge der c-Achse, als auch die Sprungtemperatur nehmen mit dem Gehalt an zusätzlichem Sauerstoff zu. Offensichtlich hat der Einbau der zusätzlichen Sauerstoffionen auf den Zwischengitterplätzen zum einen eine Streckung der c-Achse zur Folge, und zum anderen werden den CuO_2 -Ebenen Elektronen entzogen, wodurch nach dem Ladungstransfer-Modell [126,127] die Sprungtemperatur in $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ ansteigt. Die in Abb. 27a,b dargestellten Relationen zeigen für $0 < \delta < 0,02$ einen relativ steilen Anstieg, der für $\delta > 0,02$ in ein Plateau mündet, dessen Breite undefiniert bleibt, da für $0,06 < \delta < 0,1$ keine Werte angegeben worden sind. Das Plateau wird in der Literatur auch als 32 K-Plateau bezeichnet. Während die Sprungtemperatur für $0,1 < \delta < 0,14$ mit einem Wert von 42 K das Maximum erreicht und kaum noch mit δ variiert, nimmt die Länge der c-Achse weiterhin zu. Als eine mögliche Erklärung für das Auftreten des Plateaus führen die Takayama-Muromachi et al. [103] die von Radealli et al. [95] beobachtete Mischbarkeitslücke an.

5.2. Herstellung und Charakterisierung der $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ -Dünnschichten

Zur Herstellung der Dünnschichten wurde ein stöchiometrisches Target der Firma Hitec [104] verwendet, dessen elektrische Leitfähigkeit es ermöglichte, die Schichten mit dem normalen dc-Sputterverfahren zu deponieren. Für die Herstellung der Schichten wurden LaAlO_3 -Substrate benutzt, da die Gitterfehlpassung zwischen diesem Material und $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ nur rund 1 % beträgt. Die Optimierung erfolgte über eine strukturelle Charakterisierung der Dünnschichten mittels RBS/Channeling und Röntgenstreuung, die genannten Verfahren sind im *Kapitel 4* beschrieben. Die zur Herstellung der $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ -Schichten verwendeten Wachstumsparameter waren:

Sputterstrom	I : 150 mA
Heizertemperatur	T_H : 920 °C
Sauerstoffdruck	p : 3.0 mbar
Sputterspannung	U : 280 V

Bis auf die für das dc-Sputtern leicht erhöhte Spannung U, liegen die übrigen Herstellungsparameter in dem Bereich, wie sie auch für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Dünnschichten verwendet wurden.

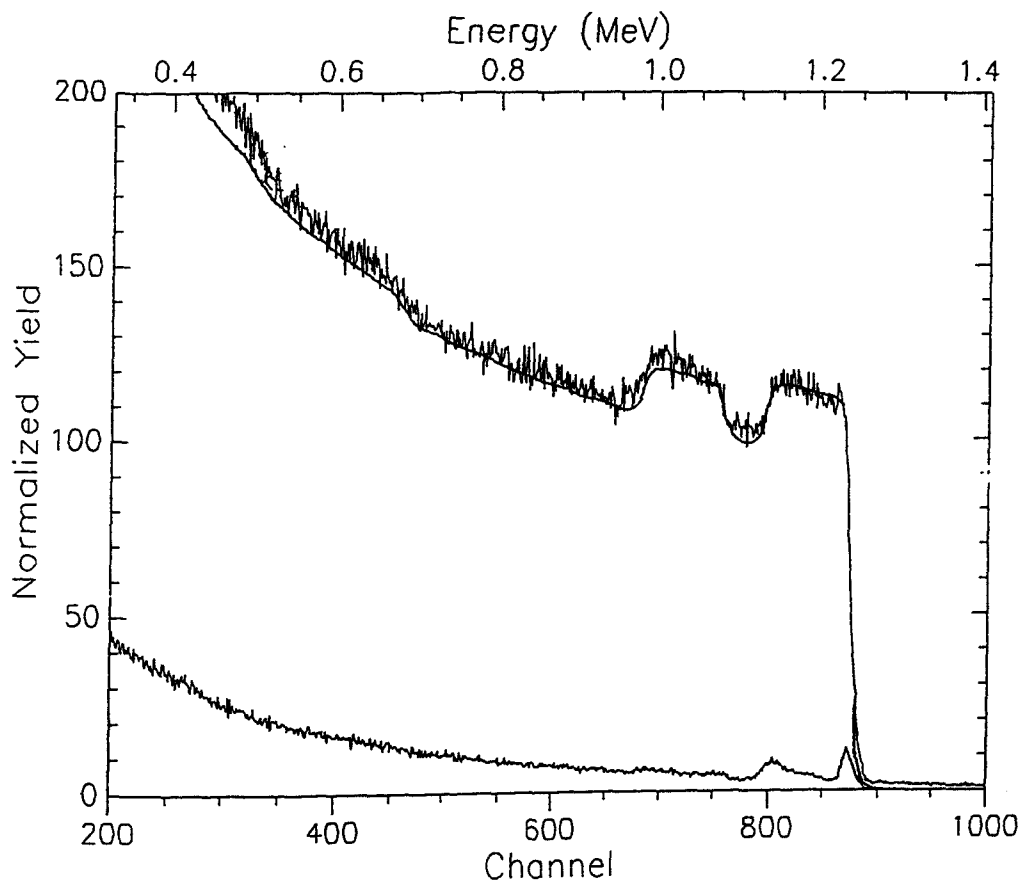


Abb. 28 RBS- und Channeling-Messung einer etwa 110 nm dicken $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ -Schicht.

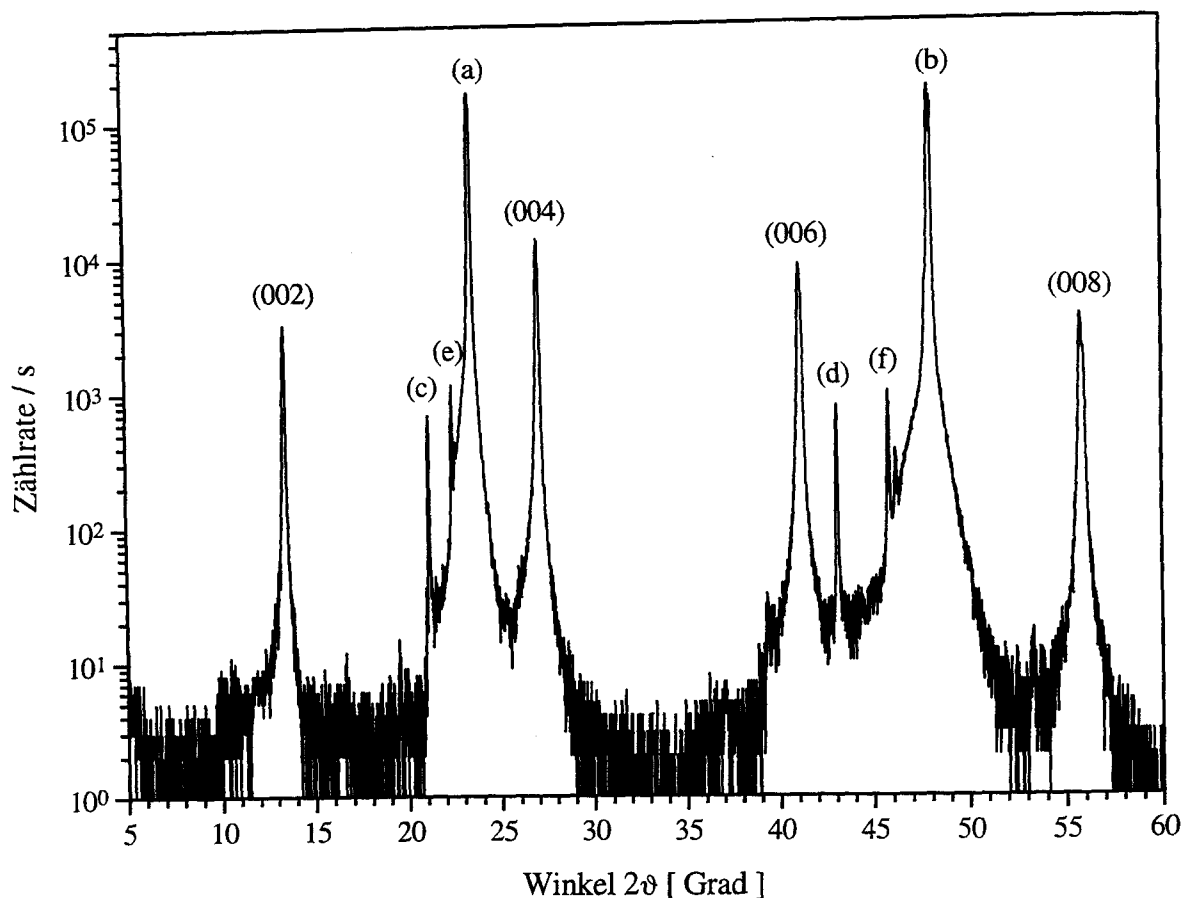


Abb. 29 $\vartheta/2\vartheta$ -Messung einer 80 nm dicken $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ -Dünnschicht. Es sind deutlich der (002)-, der (004)-, der (006)- und der (008)-Reflex zu beobachten.

Abb. 28 zeigt die RBS-Messung an einer $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ -Schicht, die mit den oben genannten Wachstumsparametern hergestellt worden ist. Die Simulation für eine ca. 110 nm dicke $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ -Schicht (durchgezogene Linie in Abb. 28) stimmt gut mit der Meßkurve überein, folglich kann von der richtigen Kationenstöchiometrie ausgegangen werden. In einer anschließenden Channeling-Messung ist ein Wert für das Minimum-Yield von 2-3 % bestimmt worden.

Das Ergebnis einer $\vartheta/2\vartheta$ -Messung zeigt Abb 29. Es sind die im Winkelbereich zwischen 5° und 60° für c-Achsen-Wachstum zu erwartenden (00l)-Reflexe mit $l = 2n$ und $n = 1, 2, 3, 4$ deutlich erkennbar. Die entsprechenden (00l)-Reflexe, für die l eine ungerade Zahl ist, löschen sich aufgrund der im *Abschnitt 5.1.* diskutierten Verschiebung der LaO-Ebenen in der K_2NiF_4 -Struktur von $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ aus, und sind daher nicht beobachtbar. Aus der Lage der beobachteten (00l)-Reflexe ergibt sich die Länge der c-Achse zu $13,16 \text{ \AA}$, wobei diese Schicht unmittelbar nach der Deposition in einem Sauerstoffdruck von $1 \times 10^{-2} \text{ mbar}$ abgekühlt worden ist. Die Halbwertsbreite der Rocking-Kurve, welche am intensitätsstarken (004)-Reflex gemessen wurde, hatte einen Wert von $\Delta\omega = 0,13^\circ$. $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ -Schichten mit diesen strukturellen Eigenschaften konnten reproduzierbar hergestellt werden.

5.3. Widerstandsverhalten und Sauerstoffdotierung

Die $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ -Dünnschichten zeigten nach der Hertsellung ein halbleiterähnliches Widerstandsverhalten. In Abb. 30 ist der temperaturabhängige Verlauf des spezifischen Widerstands für unterschiedlich im Sauerstoff behandelte Dünnschichten dargestellt. Kurve (a) zeigt den Verlauf für eine Schicht, bei der unmittelbar nach der Deposition die Sputterkammer evakuiert wurde, und die Schicht dann bei einem Restdruck von etwa 1×10^{-2} mbar mit $40^\circ\text{C}/\text{min}$ bis auf Raumtemperatur abgekühlt worden ist. Der spezifische Widerstand für solche Schichten nahm typische Werte von $250\text{ m}\Omega\text{cm}$ bei 300 K und $3,3\text{ }\Omega\text{cm}$ bei 77 K an.

Eine deutliche Verringerung des spezifischen Widerstands konnte erzielt werden, wenn die $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ -Schichten nach der Deposition wie $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Dünnschichten abgekühlt worden sind: hierzu wurden die Schichten unmittelbar nach ihrer Deposition bei 3 mbar mit $40^\circ\text{C}/\text{min}$ im Sauerstofffluß bis auf eine Heizertemperatur von $T_H = 550^\circ\text{C}$ abgekühlt. Dann wurde der Sauerstoffdruck auf 1 bar erhöht, und die Schicht unter diesen Bedingungen 5 Minuten lang getempert. Anschließend wurde die Schicht im Sauerstoff mit einer Rate von $40^\circ\text{C}/\text{min}$ auf Raumtemperatur abgekühlt. Den zugehörigen Widerstandsverlauf einer so behandelten $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ -Schicht stellt Kurve (b) in Abb. 30 dar. Auf diese Weise ließ sich der spezifische Widerstand von $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ -Dünnschichten um nahezu eine Größenordnung senken.

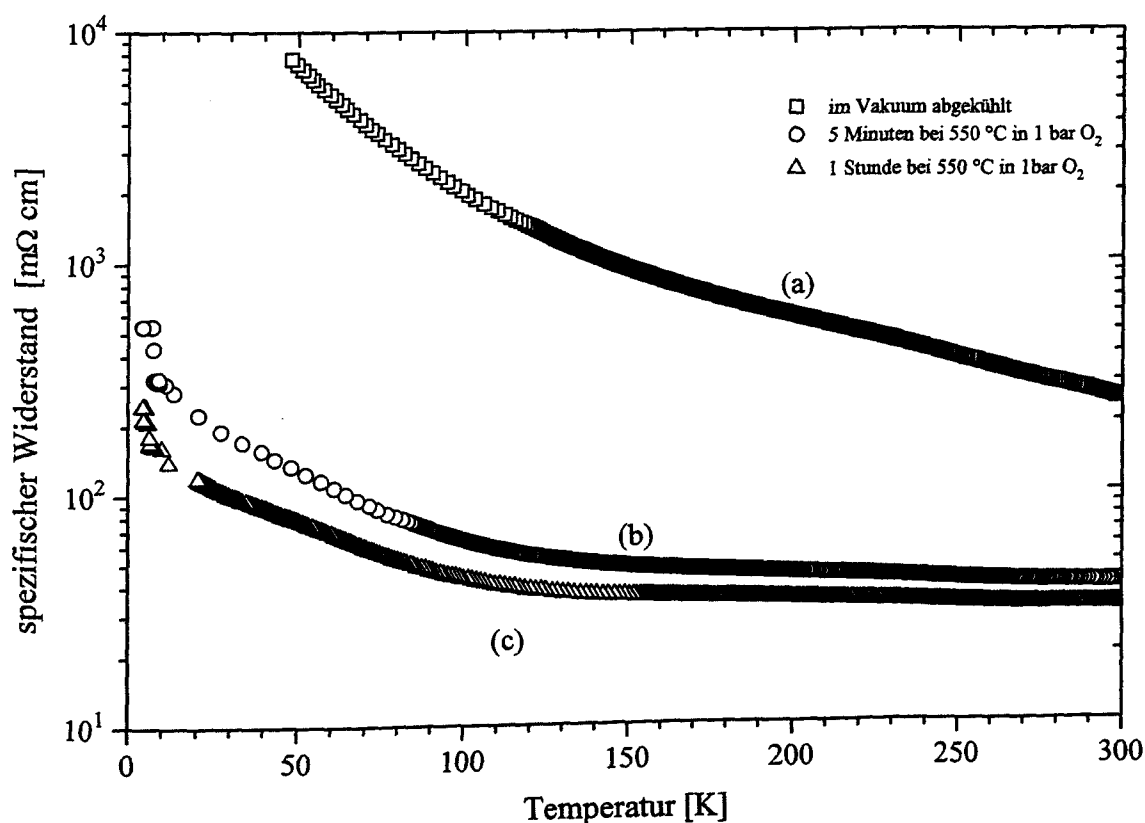


Abb. 30 Verlauf des spezifischen Widerstands von $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ -Dünnschichten für verschiedene Behandlungen im molekularem Sauerstoff.

In weitergehenden Experimenten wurde die Temperzeit bei 550 °C deutlich erhöht. Kurve (c) in Abb. 30 zeigt den Widerstandsverlauf für eine $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ -Dünnschicht, welche eine Stunde lang bei einer Temperatur von 550 °C in 1 bar Sauerstoff getempert wurde. Im Vergleich zu einer Dünnschicht, welche nur 5 Minuten lang bei 550 °C getempert worden ist, Kurve (b) in Abb. 30, zeigte die Schicht mit einer Temperzeit von einer Stunde einen um 50 % verringerten spezifischen Widerstand. Eine weitere Erhöhung der Temperzeit bei 550 °C auf 2 Stunden brachte keine weitere Absenkung des spezifischen Widerstands.

Eine nachträgliche Röntgenuntersuchung der in Sauerstoff getemperten $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ -Schichten ergab keine Änderung der Länge der c-Achse. Außerdem blieb die Halbwertsbreite der Rocking-Kurve ebenfalls unverändert.

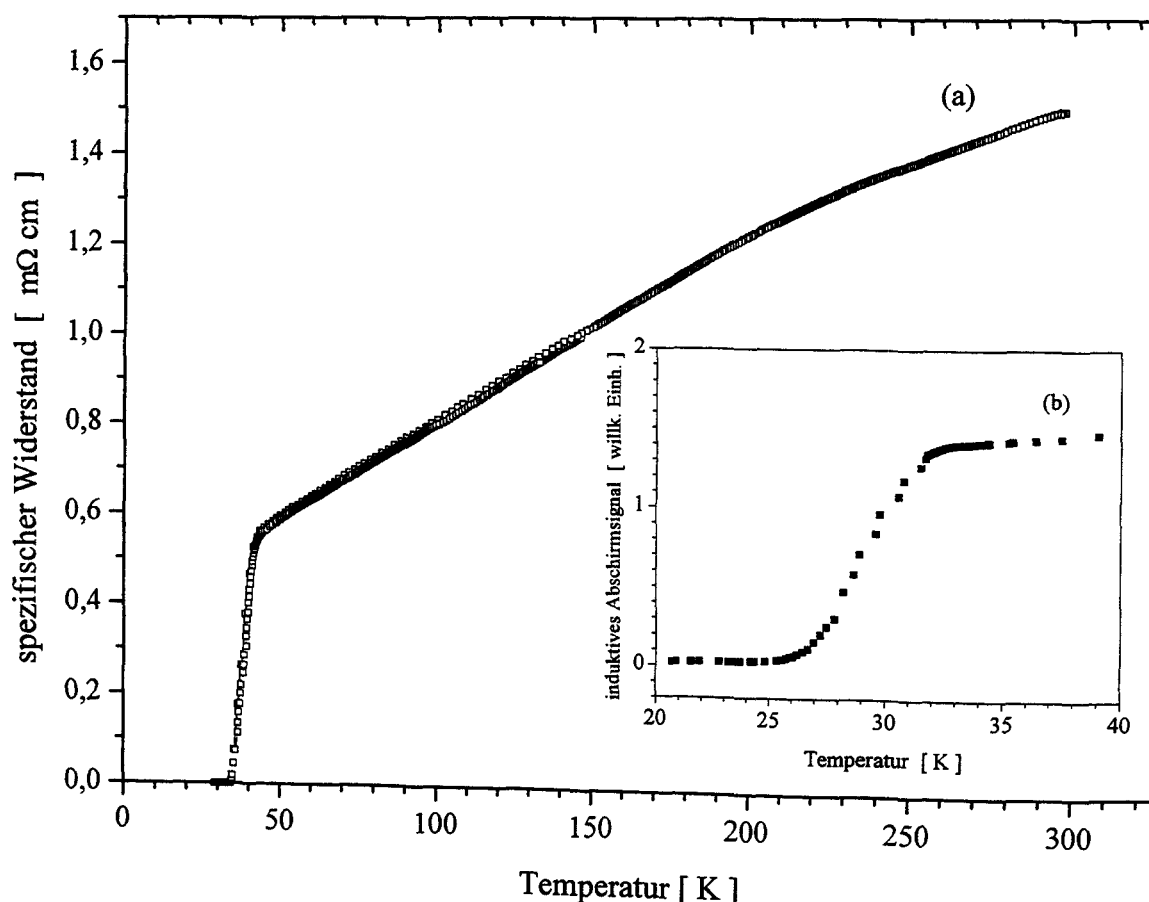


Abb. 31a Widerstand einer 100 nm dicken, mit atomarem Sauerstoff behandelten $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ -Schicht, (b) induktives Abschirmsignal der Schicht.

Behandlung der $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ -Dünnschichten im atomarem Sauerstoff

In weiterführenden Experimenten wurden die $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ -Dünnschichten nach der Herstellung im aktiviertem Sauerstoff getempert. Das hierfür verwendete Verfahren, das im Kapitel 3 dargestellt ist, erzeugt in einem Sauerstoffmikrowellenplasma atomaren Sauerstoff, der in die Dünnschicht eindiffundieren kann.

Die $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ -Dünnschichten wurden unter ständigem Fluß von atomarem Sauerstoff mit einer Heizrate von 20 °C/min auf eine Substrattemperatur von 450 °C geheizt. Nach einer Zeit von einer Stunde wurden die $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ -Schichten mit einer Rate von 5 °C/min auf Raumtemperatur abgekühlt.

Die so mit atomarem Sauerstoff behandelten $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ -Schichten waren nicht mehr elektrisch halbleitend, wie anhand der Meßkurve (a) in Abb. 31 dargestellt ist. Vielmehr zeigten die mit Sauerstoff beladenen $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ -Schichten zwischen 300 K und 40 K ein metallisches Widerstandsverhalten. Der supraleitende Übergang setzt resistiv bei etwa 40 K ein, erst unterhalb von 33 K konnte kein elektrischer Widerstand mehr gemessen werden. Der spezifische Widerstand der beladenen $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ -Schicht betrug 1,5 mΩcm bei 300 K und 0,8 mΩcm bei 100 K. Das Restwiderstandsverhältnis, definiert als Quotient zwischen dem Widerstand bei 300 K und dem Widerstand bei 100 K, nimmt folglich einen Wert von 1,9 an. Die Meßkurve (b) in Abb. 31 zeigt den Verlauf des induktiv gemessenen, magnetischen Abschirmsignals dieser mit Sauerstoff beladenen $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ -Dünnschicht. Dieser Kurvenverlauf zeigt erst unterhalb von ca. 32 K ein deutliches Abschirmverhalten der beladenen $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ -Dünnschicht. Unterhalb von 25 K ist die magnetische Abschirmung der $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ -Schicht maximal.

Die anschließende Röntgenuntersuchung der mit atomarem Sauerstoff behandelten Dünnschichten ergab eine verlängerte c-Achse von 13,20 Å. In Abb. 32 ist der (008)-Reflex von $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ vor und nach der Beladung mit atomarem Sauerstoff dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, daß der Reflex aufgrund der Beladung zu kleineren Winkeln verschoben ist, was mit einer Verlängerung der c-Achse von 13,16 Å auf 13,20 Å einhergeht. Eine entsprechende Verschiebung der (00l)-Reflexe von $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ konnte auch für den (002)-, (004)- und den (006)-Reflex beobachtet werden. Die Halbwertsbreite der Rocking-Kurve nahm nach der Beladung mit atomarem Sauerstoff von $\Delta\omega = 0,13^\circ$ auf $\Delta\omega = 0,18^\circ$ zu.

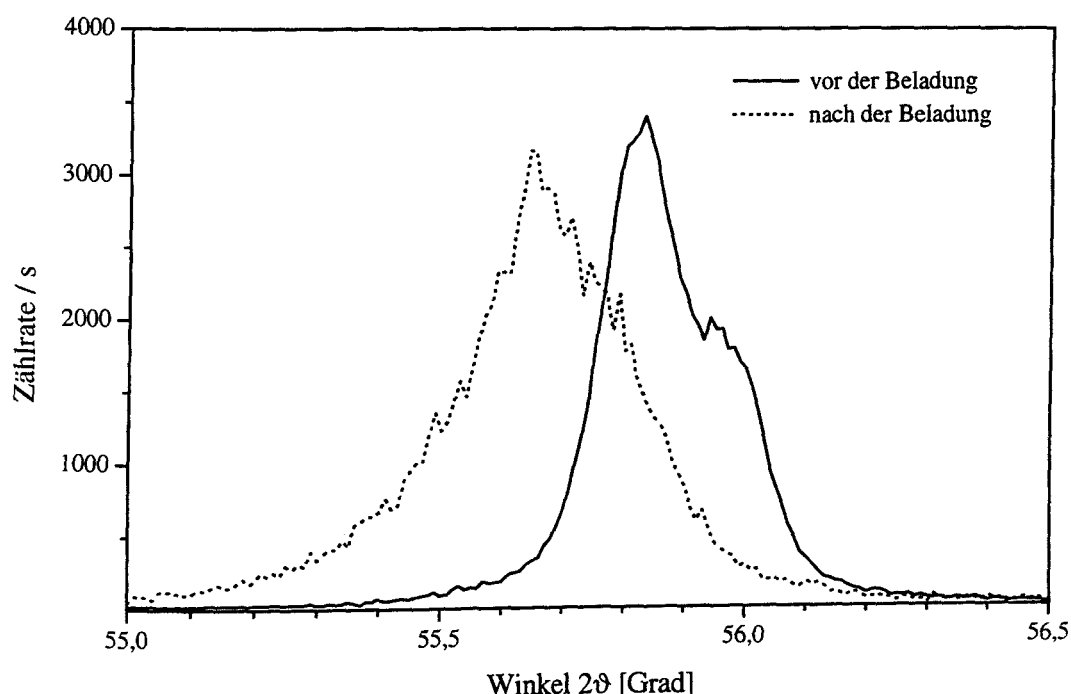


Abb. 32 Aufgrund der Beladung mit Sauerstoff vergrößert sich die Länge der c-Achse von 13,16 Å auf 13,20 Å, was durch eine entsprechende Verschiebung des (006) gezeigt ist.

5.4. Heteroepitaxie mit $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

Zur Untersuchung der Heteroepitaxie zwischen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ und $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ wurden zunächst Röntgenstrukturuntersuchungen durchgeführt. Abb. 33 zeigt die $\vartheta/2\vartheta$ -Messung einer Dreifachschicht bestehend aus zwei jeweils 100 nm dicken $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Schichten zwischen denen eine 80 nm dicke $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ -Schicht deponiert worden ist. Als Substrat wurde SrTiO_3 verwendet. Es sind deutlich die (00l)-Reflexe von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ und die (00l)-Reflexe von $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ zu erkennen. Die Halbwertsbreite der entsprechenden Rocking-Kurven betrug $\Delta\omega = 0,3^\circ$ für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ und $\Delta\omega = 0,2^\circ$ für $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$. Eine mögliche chemische Reaktion, die ein heteroepitaktisches Wachstum dieser Materialien verhindern könnte, kann aufgrund der schmalen Halbwertsbreiten der Rocking-Kurven weitgehend ausgeschlossen werden. Wie jedoch die Grenzfläche zwischen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ und $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ beschaffen ist, kann aus diesen Röntgenuntersuchungen nicht hervorgehen.

Zur Untersuchung der Grenzfläche wurden Heteroschichten bestehend aus drei $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Schichten hergestellt, zwischen denen jeweils eine $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ -deponiert worden ist. Diese Schichten wurden mit Transmissionselektronenmikroskopie untersucht. Abb. 34 zeigt eine Übersichtsaufnahme einer aus fünf Einzelschichten bestehenden heteroepitaktischen Schicht. Die drei $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Schichten sind jeweils mit "YBCO" markiert, während die beiden $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ -Schichten mit "LCO" gekennzeichnet sind. Die untere $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ -Schicht ist etwa 50 nm dick, während die obere Schicht nur 10 nm dick ist. Insbesondere die dünnere $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ -Schicht zeigte in dem untersuchten Probenbereich von 1 - 2 μm keine Unterbrechungen auf. In der unteren $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ -Schicht können Linien beobachtet werden. Sie verlaufen ausgehend von der unteren Grenzfläche unter einem Winkel von etwa 70° , bezogen auf die Grenzfläche zwischen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ und $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$, durch die gesamte Schicht.

In Abb. 35 ist der linke Bereich der Abb. 34 vergrößert dargestellt. Die Bereiche der Grenzflächen zwischen $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ sind durch weiße Pfeile angedeutet. Insbesondere in den $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Schichten wurden keine a-Achsen-orientierten Bereiche beobachtet. Die in der unteren $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ -Schicht verlaufenden Linien stellen Antiphasengrenzen dar, wie sie auch von Alimoussa et al. [105] in $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ -Dünnschichten beobachtet worden sind. Die Kristallstruktur der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Schichten ist an den Grenzflächen in der Nähe der Antiphasengrenzen von $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ gestört.

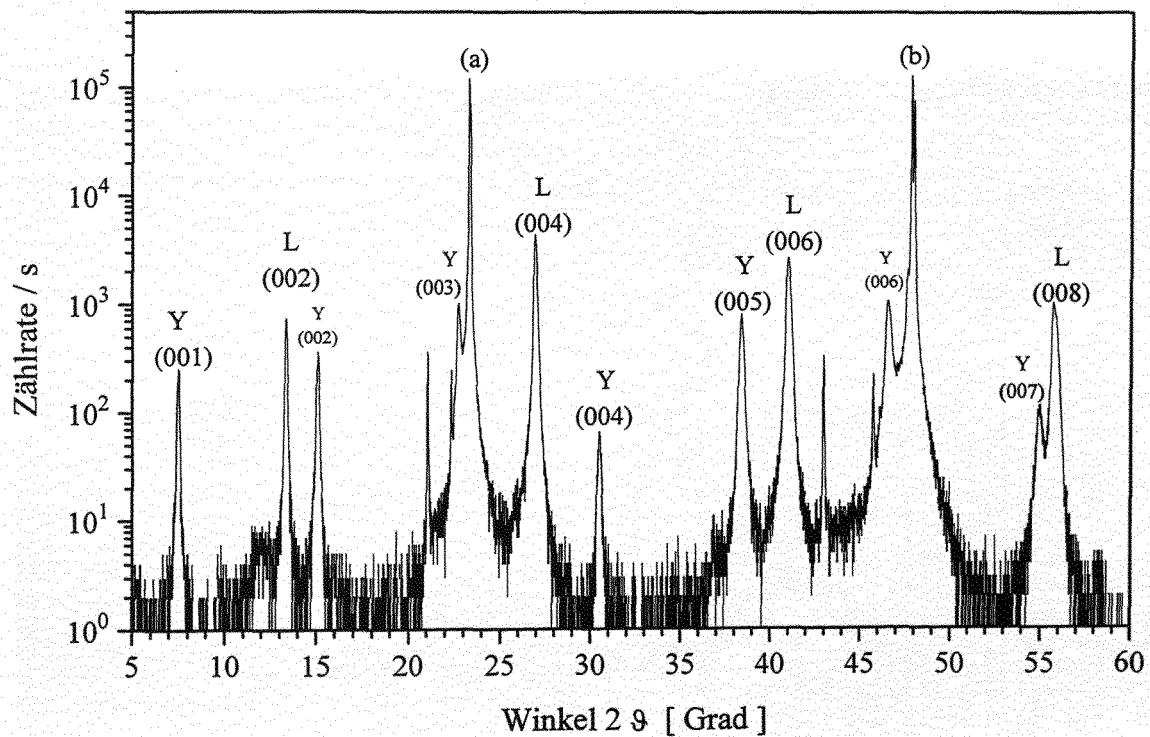


Abb. 33 $\theta/2\theta$ -Messung einer 80 nm dicken $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ -Schicht, welche zwischen 100 nm dicken $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Schichten deponiert wurde.

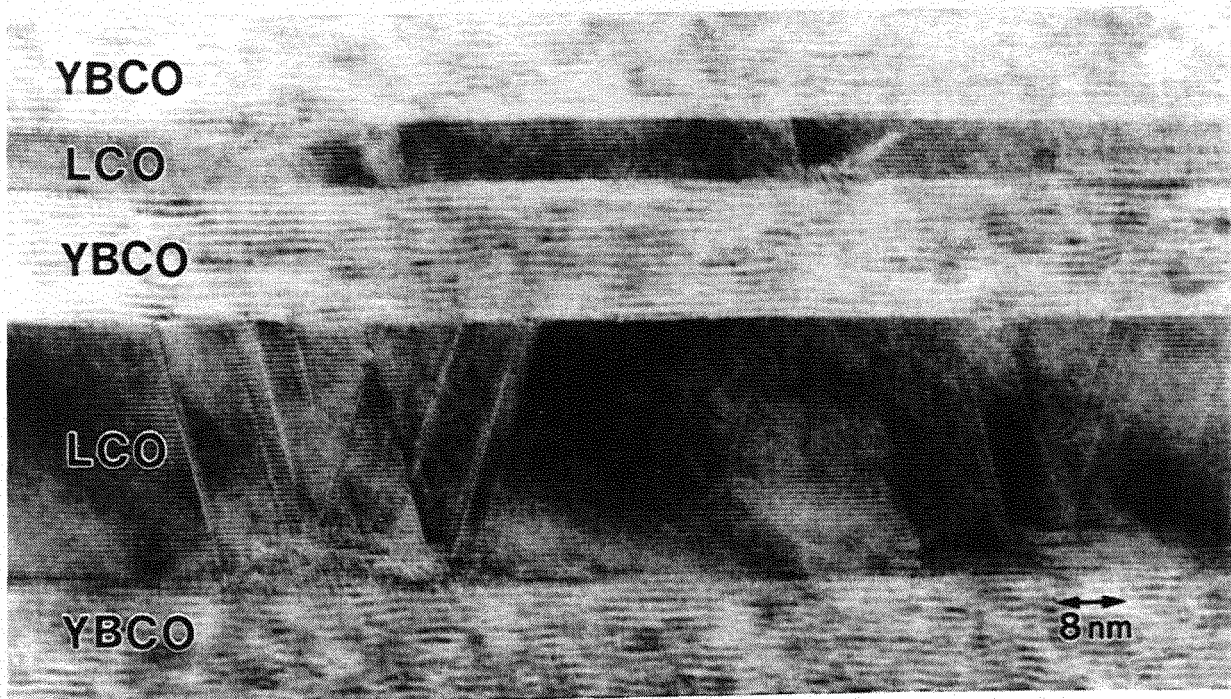


Abb. 34 Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme eines Schichtsystems, bestehend aus drei $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Schichten (YBCO) und zwei $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ -Schichten (LCO).



Abb. 35 Ausschnittsvergrößerung des linken Teils von Abb. 34. Die Pfeile markieren die Bereiche der Grenzflächen zwischen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO) und $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ (LCO). In der unteren $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ -Schicht können Antiphasengrenzen beobachtet werden.

In weiteren Experimenten wurden Josephson-Rampenkontakte hergestellt, in welchen $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ als Isolationsschicht und als Barriere verwendet wurde. Die Rampe wurde naßchemisch in einer 0,3 prozentigen Brom-Ethanol-Lösung hergestellt. Dabei betrug die Ätzzeit für eine Doppelschicht bestehend aus einer 150 nm dicken $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Schicht und einer 150 nm dicken $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ -Schicht etwa 7 Minuten. Untersuchungen dieser chemisch geätzten Rampen mit einem Kraftmikroskop ergaben, daß der Winkel der Rampe etwa 40° betrug [106].

Abb. 36 zeigt die Strom-Spannungs-Kennlinie eines Josephson-Rampenkontakts mit einer 50 nm dicken $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ -Barriere und einer Breite von $5\text{ }\mu\text{m}$. Der kritische Strom beträgt in Abb. 36 für eine Temperatur von 18 K etwa $50\text{ }\mu\text{A}$. Zwar ließ sich der supraleitende Strom durch Einstrahlung von Mikrowellen unterdrücken, doch konnten keine Shapiro-Stufen beobachtet werden. Der normaleitende Widerstand der Barriere ergab sich zu etwa $6\text{ }\Omega$ bei 18 K, folglich betrug das $I_C R_N$ -Produkt $0,3\text{ mV}$. Einige dieser Kontakte zeigten bis zu einer Temperatur von 4,2 K keinen supraleitenden Strom.

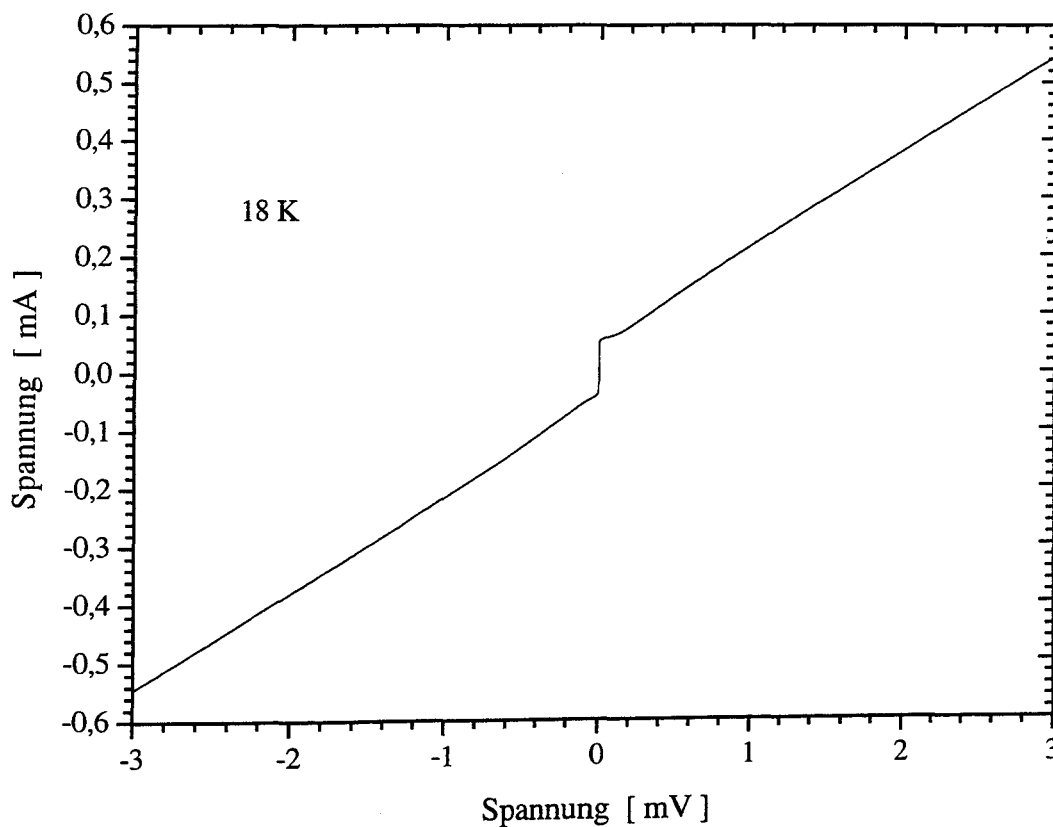


Abb. 36 Strom-Spannungs-Kennlinie eines $5\text{ }\mu\text{m}$ breiten Josephson-Rampenkontakts mit einer 30 nm dicken Barriere aus $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$.

5.5. Diskussion der Ergebnisse für $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ -Dünnschichten

Die Verbindung $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ konnte als Dünnschicht mit dem Hochdruckputterverfahren, c-Achsen-orientiert auf LaAlO_3 -Substraten hergestellt werden. Ein Minimum-Yield-Wert von 2-3 % und eine Halbwertsbreite der Rocking-Kurve von $\Delta\omega = 0,13^\circ$ lassen auf eine gute Mikrostruktur der $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ -Schichten schließen. Für die Herstellung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ - und $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Dünnschichten sind mit diesem Sputterverfahren ähnliche Werte für das epitaktische Wachstum erzielt [107] worden.

Der Sauerstoffgehalt in $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ kann nur wenig variiert werden, wenn auch die damit einhergehenden Veränderungen der elektrischen Transporteigenschaften von halbleitendem bis supraleitendem Verhalten reichen. So beträgt die maximale relative Sauerstoffzunahme in dieser Verbindung, ausgehend von $\delta = 0$ (halbleitendes Verhalten), nach einer Dotierung, für welche die maximale Sprungtemperatur von 44 K erreicht wird ($\delta = 0,12$), nur 2,6 %. Im Vergleich hierzu sei die relative Sauerstoffzunahme für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ genannt. Sie beträgt, ausgehend von $x = 1$ (halbleitendes Verhalten), nach einer Sauerstoffdotierung ($x = 0$), für die maximale Sprungtemperatur von 92 K erreicht wird, immerhin 17 %.

Die in dieser Arbeit gewonnenen Meßergebnisse für den spezifischen Widerstand und der c-Achsenlänge sollen mit den Daten von Arrouy et al. [108] verglichen werden. Diese Gruppe hat ebenfalls $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ -Dünnschichten mit guter Mikrostruktur hergestellt. Für die Halbwertsbreite der Rocking-Kurve ihrer $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ -Schichten geben sie in [108] einen Wert von $\Delta\omega = 0,19^\circ$ an. Die Deposition ihrer Schichten erfolgte mit einem Molekularstrahlverfahren, kurz MBE. Bei diesem Verfahren wächst die $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ -Schicht unter einem ständigen Fluß von atomarem Sauerstoff (ungefähr 4×10^{14} Atome pro cm^2s [109]) auf, wobei der Sauerstoffdruck während der Deposition 1×10^{-5} mbar beträgt [110]. Für auf diese Weise auf SrTiO_3 -Substraten hergestellte $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ -Dünnschichten, die unmittelbar nach der Deposition im ständigem Fluß von atomarem Sauerstoff innerhalb von 2 h auf Raumtemperatur abgekühlt wurden, geben Arrouy et al. [108] eine Länge der c-Achse von 13,14 Å an, der spezifischen Widerstand betrug $1 \Omega \text{ cm}$ bei 300 K.

Die in dieser Arbeit hergestellten $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ -Dünnschichten hatten, nachdem sie im Vakuum (Sauerstoffrestdruck 1×10^{-2} mbar) abgekühlt worden sind, mit 13,16 Å eine etwas längere c-Achse als die Dünnschichten von Arrouy et al. [108]. Das kann als Hinweis gewertet werden, daß der Sauerstoffgehalt der $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ -Dünnschichten von Arrouy et al. [108] unmittelbar nach der Deposition etwas geringer war, als die in dieser Arbeit hergestellten Schichten. Dieses erklärt auch den im Vergleich zu der genannten Arbeitsgruppe deutlich geringeren spezifischen Widerstandswert von 250 m Ωcm , wie er in der vorliegenden Arbeit bei Raumtemperatur für im Vakuum abgekühlte $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ -Schichten gemessen worden ist.

Das im Abschnitt 5.3. geschilderte Tempern der $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ in 1 bar Sauerstoff bei 550 °C verringerte zwar schon nach 5 Minuten den spezifischen Widerstand der $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ -Dünnschichten um eine Größenordnung, doch waren die Schichten immer noch elektrisch halbleitend. Selbst ein Tempern von 2 Stunden hatte keine qualitative Änderung des elektrischen Widerstands der $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ -Dünnschichten zur Folge. Da für

YBa₂Cu₃O_{7-x}-Dünnschichten unter den selben Bedingungen schon 5 Minuten ausreichen, um sie vom halbleitendem Zustand in den supraleitendem Zustand, mit einer Sprungtemperatur von 92 K, zu überführen, zeigt dieser Vergleich deutlich, daß die Beladung von La₂CuO_{4+δ} stärkere oxidierende Bedingungen erfordert, als es für YBa₂Cu₃O_{7-x} der Fall ist. Als mögliche Ursache können die unterschiedlichen Gitterplätze des zusätzlichen Sauerstoffs in den beiden Verbindungen genannt werden. Während bei YBa₂Cu₃O_{7-x} der Einbau des zur Dotierung nötigen Sauerstoffs auf regulären Gitterplätzen erfolgt, wird der Sauerstoff in La₂CuO_{4+δ} auf Zwischengitterplätzen zwischen benachbarten LaO-Ebenen in die Struktur eingelagert.

Die Beladung von 100 nm dicken La₂CuO_{4+δ}-Dünnschichten mit atomarem Sauerstoff führte zu einer deutlichen Veränderung der strukturellen und elektrischen Transporteigenschaften. Die beladenen Dünnschichten zeigten ein metallisches Widerstandsverhalten mit einem Restwiderstandsverhältnis von 1,9. Der supraleitende Übergang setzte bei etwa 40 K ein, die Sprungtemperatur lag bei 33 K (resistiv). Das induktiv gemessene magnetische Abschirmverhalten war unterhalb von 26 K voll ausgeprägt, wobei das abschirmende Verhalten bei etwa 33 K einsetzte, also unterhalb der Temperatur, für die kein Widerstand mehr gemessen worden ist. Dieses Verhalten ist auch für andere supraleitende Dünnschichten bekannt, beispielsweise für YBa₂Cu₃O_{7-x}.

Das magnetische Abschirmverhalten und die von 13,16 Å auf 13,20 Å verlängerte c-Achse sind ein Beleg dafür, daß der Sauerstoff nicht nur in eine dünne Oberflächenschicht der 100 nm dicken Dünnschicht eindiffundiert ist, sondern in die gesamte Schicht.

Nach der von Takayama-Muromachi et al. [103] angegebenen Beziehung zwischen der Länge der c-Achse und dem Sauerstoffgehalt δ , Abb. 27a, ergibt sich für eine 13,20 Å lange c-Achse ein Gehalt an zusätzlichem Sauerstoff von $\delta \approx 0,03$. Bestimmt man das δ über die Sprungtemperatur, Abb. 27b, erhält man für 26 K, also der Temperatur, bei welcher das magnetische Abschirmverhalten maximal ist, einen Wert von $\delta \approx 0,02$. Im Mittel liegt demnach der Sauerstoffgehalt der mit atomarem Sauerstoff beladenen La₂CuO_{4+δ}-Dünnschichten zwischen $0,02 < \delta < 0,03$.

Arrouy et al. [108] konnten ihre Dünnschichten sowohl elektrochemisch als auch mit atomarem Sauerstoff oxidieren. Für die elektrochemisch behandelten Dünnschichten geben sie aufgrund einer verlängerten c-Achse von 13,22 Å und einer Sprungtemperatur von 42 K (resistiv gemessen) ein Gehalt an zusätzlichem Sauerstoff von $\delta = 0,12$ an. Zudem zeigten ihre Schichten mit einem Restwiderstandsverhältnis von über 3,4 ein ausgeprägteres metallisches Verhalten als die Schichten in der vorliegenden Arbeit, deren Restwiderstandsverhältnis bei 1,9 lag.

Anders verhält es sich für die mit atomarem Sauerstoff oxidierten La₂CuO_{4+δ}-Schichten dieser Arbeitsgruppe. Diese wurden unmittelbar nach der Deposition 12 h lang im ständigem Fluß von atomarem Sauerstoff abgekühlt und waren bei 30 K supraleitend (resistiv gemessen). Allerdings zeigten diese Schichten erst unterhalb von 150 K ein metallisches Widerstandsverhalten. Die Länge der c-Achse ist für diese Schichten nicht angegeben.

Im Vergleich dazu sind die supraleitenden Eigenschaften der in dieser Arbeit hergestellten Schichten besser, was auf einem höheren Sauerstoffgehalt schließen läßt als die im atomarem Sauerstoff abgekühlten $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ -Dünnschichten von Arrouy et al. [108].

Aufgrund der durchgeführten Behandlungen von $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ -Schichten im molekularem Sauerstoff konnte sicher gestellt werden, daß in heteroepitaktischen Bauelementen mit $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ das halbleiterähnliche Widerstandsverhalten von $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ nicht in ein supraleitendes Verhalten übergeht, wenn das Schichtsystem zur Beladung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ in molekularem Sauerstoff getempert werden muß. In den $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ -Schichten der untersuchten heteroepitaktischen Schichtsysteme mit $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ wurden Antiphasengrenzen beobachtet. An der Grenzfläche zu $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ weist $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ in der Nähe der Antiphasengrenzen eine gestörte Kristallstruktur auf.

Eigenschaften und epitaktisches Wachstum von Phasen des Strukturtyps $\text{LaBa}_2\text{Cu}_2\text{TaO}_8$

Es werden wichtige physikalische Eigenschaften der Phasen des Strukturtyps $\text{LaBa}_2\text{Cu}_2\text{TaO}_8$ diskutiert, dessen Kristallstruktur der von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ sehr ähnlich ist. Die Schwierigkeiten bei der Dünnschicht-herstellung dieser Phasen werden anhand von Röntgenuntersuchungen erläutert. Während für $\text{LaBa}_2\text{Cu}_2\text{NbO}_8$ und $\text{PrBa}_2\text{Cu}_2\text{NbO}_8$ kein c-Achsen-Wachstum beobachtet wurde, konnten $\text{GdSr}_2\text{Cu}_2\text{RuO}_{8-\delta}$ -Dünnschichten mit c-Achsen-orientiertem Wachstum hergestellt werden.

6.1. Eigenschaften der Phasen des Strukturtyps $\text{LaBa}_2\text{Cu}_2\text{TaO}_8$

Für die Realisierung von elektronischen Bauelementen auf Basis der Hochtemperatursupraleiter sind Isolationsmaterialien, welche strukturell und chemisch kompatibel zu $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ sind, von großer Bedeutung. Die nichtsupraleitenden Phasen des Strukturtyps $\text{LaBa}_2\text{Cu}_2\text{TaO}_8$, der von N. Murayama et al. [111] entdeckt worden ist, weisen die gleiche Kationenordnung wie $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ auf. Sie sind daher für eine Integration in elektronischen Bauelementen aus $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ von besonderem Interesse. Im folgenden Kapitel sollen wichtige Eigenschaften der Phasen des Strukturtyps $\text{LaBa}_2\text{Cu}_2\text{TaO}_8$ Eigenschaften erläutert werden.

6.1.1. Die Kristallstruktur von $\text{LaBa}_2\text{Cu}_2\text{TaO}_8$

A. Ichinose et al. [112] konnten mit $\text{LaBa}_2\text{Cu}_2\text{NbO}_8$, $\text{PrBa}_2\text{Cu}_2\text{NbO}_8$ und $\text{PrBa}_2\text{Cu}_2\text{TaO}_8$ weitere Phasen dieses Strukturtyps herstellen. Die Struktur von $\text{LaBa}_2\text{Cu}_2\text{NbO}_8$ erhält man, wenn man ausgehend von der supraleitenden Verbindung $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, welche isostrukturell zu $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ist, die CuO -Kettenebene durch eine NbO_2 -Ebene ersetzt. Abb. 37 zeigt die Einheitszelle von $\text{LaBa}_2\text{Cu}_2\text{NbO}_8$, dessen Gitterparameter die Werte $c = 12,002 \text{ \AA}$ und $a = b = 3,971 \text{ \AA}$ annehmen [102]. Der Sauerstoff ist in den NbO_2 -Ebenen der $\text{LaBa}_2\text{Cu}_2\text{NbO}_8$ -Struktur quadratisch planar angeordnet, womit diese Ebenen die gleiche Sauerstoffanordnung wie die CuO_2 -Ebenen besitzen. Die Nb-Ionen sind in dieser Kristallstruktur oktaedrisch von sechs Sauerstoffionen umgeben. In der Literatur gibt es keine einheitliche Bezeichnung für die Phasen des Strukturtyps $\text{LaBa}_2\text{Cu}_2\text{TaO}_8$. In Anlehnung an die stöchiometrischen Verhältnisse der Kationen, und um die strukturelle Verwandtschaft zu $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ hervorzuheben, werden in dieser Arbeit die Verbindungen des Strukturtyps $\text{LaBa}_2\text{Cu}_2\text{NbO}_8$ als *1221-Phasen* bezeichnet.

Ausgehend von $\text{LnBa}_2\text{Cu}_2\text{MO}_8$ mit $M = \text{Nb, Ta}$ und $\text{Ln} = \text{La, Pr}$ wurde versucht, die Seltenen Erden durch kleinere Ionen zu ersetzen. Allerdings konnten Bennahmias et al. [113] für die Substitution von La bzw. Pr durch $R = \text{Sm, Eu, Gd}$ und Y keine

Bildung dieses Strukturtyps beobachten. Vielmehr enthielten die Proben neben CuO, perowskitähnliche Verbindungen vom Typ Ba_2RNbO_6 und R_2BaCuO_5 , wobei R für Sm, Eu, Gd oder Y steht. Anders verhält es sich, wenn in den *1221-Phasen* das Ba-Ion durch das kleinere Sr-Ion ersetzt wird. Hellebrand et al. [114] konnten Sr-haltige Phasen vom Typ $\text{LnSr}_2\text{Cu}_2\text{MO}_8$ für $\text{Ln} = \text{Sm}$ herstellen, während Brnicevic et al. [115] die Herstellung von $\text{LnBa}_2\text{Cu}_2\text{MO}_8$ für $\text{Ln} = \text{Nd}$, Eu und Gd gelang. Von beiden Arbeitsgruppen wird die Herstellung der jeweiligen *1221-Phasen* sowohl für $\text{M} = \text{Nb}$, als auch für $\text{M} = \text{Ta}$ beobachtet. Damit liegt die Vermutung nahe, daß es sich bei der Substitution von Ba durch Sr allein um einen Größeneffekt der Ionen handelt. Mit der Ersetzung des Ba-Ions durch das kleinere Sr-Ion wird das Wachstum der *1221-Phasen* mit kleineren Seltenen Erden gegenüber den entsprechenden perowskitischen Verbindungen, wie Sr_2MLnO_6 , mit $\text{M} = \text{Nb}$ und Ta, begünstigt.

Ausgehend von $\text{GdSr}_2\text{Cu}_2\text{NbO}_8$ gelang Bauernfeind et al. [116] die Herstellung von $\text{GdSr}_2\text{Cu}_2\text{RuO}_{8-\delta}$, $\text{SmSr}_2\text{Cu}_2\text{RuO}_{8-\delta}$ und $\text{EuSr}_2\text{Cu}_2\text{RuO}_{8-\delta}$. Diese *1221-Phasen* enthalten anstelle der NbO_2 -Ebene bzw. TaO_2 -Ebene der bisher diskutierten *1221-Phasen*, eine RuO_2 -Ebene in der Kristallstruktur.

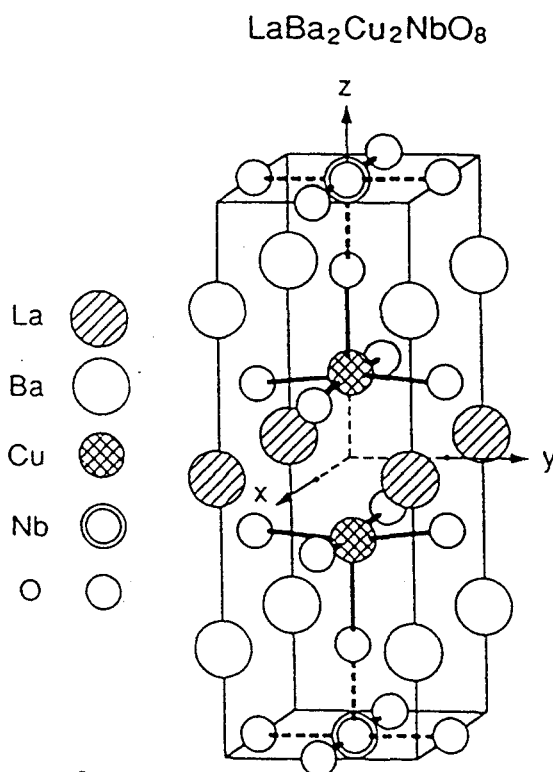


Abb. 37 Kristallstruktur von $\text{LaBa}_2\text{Cu}_2\text{NbO}_8$.

Aufgrund der strukturellen Verwandtschaft der *1221-Phasen* mit $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, sind die Gitterparameter der *1221-Phasen* ähnlich denen von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Während $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ für $x = 1$ die Gitterparameter $a = 3,819 \text{ \AA}$, $b = 3,887 \text{ \AA}$, $c = 11,68 \text{ \AA}$ besitzt [117], werden für die *a*-Achsen der *1221-Phasen* Werte zwischen $3,8 \text{ \AA}$ und 4 \AA genannt, für die *c*-Achse liegen die Werte zwischen $11,6 \text{ \AA}$ und 12 \AA [118], je nach der chemischen Zusammensetzung der jeweiligen *1221-Phase*.

6.1.2. Herstellung der 1221-Phasen

Alle bisher bekannten 1221-Phasen lassen sich als Pulverproben durch Mischen und Mörsern der entsprechenden Metalloxide und anschließendem Sintern herstellen. Die dabei verwendeten Temperaturen für den Sinterprozeß liegen zwischen 1040 °C für $\text{GdSr}_2\text{Cu}_2\text{RuO}_{8-\delta}$ [116] und 1090 °C für $\text{LaBa}_2\text{Cu}_2\text{NbO}_8$ [119]. Die genannten Herstellungstemperaturen der 1221-Phasen sind damit deutlich höher als die Sintertemperatur von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, die bei etwa 900 °C liegt. Der Sinterprozeß kann an Luft durchgeführt werden. Im Gegensatz zu Kupraten wie beispielsweise SrCuO_2 , ist zur Herstellung der 1221-Phasen kein Hochdruckverfahren und keine besondere Atmosphäre erforderlich.

Anders als beispielsweise $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ und $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ zeigen sich die 1221-Phasen, mit Ausnahme von $\text{GdSr}_2\text{Cu}_2\text{RuO}_{8-\delta}$, bei höheren Temperaturen stabil gegenüber Sauerstoffverlust. Ichinose et al. [112] konnten für $\text{LnBa}_2\text{Cu}_2\text{MO}_8$ mit $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{La}$ und $\text{M} = \text{Ta}, \text{Nb}$ nachweisen, daß bis zu den jeweiligen Schmelztemperaturen von über 1000 °C kein Sauerstoff aus den Verbindungen entweicht.

6.2. Elektronische Eigenschaften der 1221-Phasen mit NbO_2 - und TaO_2 -Ebenen

In der Literatur sind nur wenige Daten über die elektrischen Transporteigenschaften der 1221-Phasen verfügbar. Mit Ausnahme von $\text{GdSr}_2\text{Cu}_2\text{RuO}_{8-\delta}$, das im nächsten Abschnitt gesondert behandelt wird, gibt es für keine 1221-Phase Hinweise auf metallisches oder gar supraleitendes Widerstandsverhalten. Ichinose et al. [112] beobachteten für gesinterte $\text{LnBa}_2\text{Cu}_2\text{MO}_8$ -Proben mit $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{La}$ und $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ einen mit abnehmender Temperatur exponentiell ansteigenden elektrischen Widerstand. Der spezifische Widerstand der von dieser Gruppe untersuchten Verbindungen variierte bei Raumtemperatur zwischen $2,4 \times 10^2 \Omega\text{cm}$ für $\text{LaBa}_2\text{Cu}_2\text{NbO}_8$ und $3,9 \times 10^5 \Omega\text{cm}$ für $\text{PrBa}_2\text{Cu}_2\text{TaO}_8$.

Das elektrische, halbleiterähnliche Widerstandsverhalten der 1221-Phasen mit einer NbO_2 - bzw. TaO_2 -Ebene wird durch eine Betrachtung der Cu-Valenz verständlich. Ausgehend von den Bindungslängen zwischen Kationen und Sauerstoffionen, läßt sich mit dem Konzept der Bindungsvalenzsummen [120,121,122], die Valenz für jedes Kation in den 1221-Phasen angeben. Im Rahmen der Genauigkeit des Verfahrens von rund 10% geben Rey et al. [123] folgende Valenzen für die Kationen in $\text{LaBa}_2\text{Cu}_2\text{TaO}_8$ und $\text{GdSr}_2\text{Cu}_2\text{NbO}_8$ an. Das Sr- bzw. Ba-Ion ist zweiwertig, die Seltenen Erden sind jeweils dreiwertig, das Nb- bzw. Ta.-Ion ist fünfwertig, und das Cu-Ion ist zweiwertig. Anders als die CuO-Kettenebenen in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ oder $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, können die NbO_2 - bzw. TaO_2 -Ebenen der 1221-Phasen nicht genügend Löcher in die CuO₂-Ebene transferieren, weshalb ein metallisches oder gar supraleitendes Verhalten in diesen Verbindungen ausbleibt. Von mehreren Arbeitsgruppen wurde nun versucht, die Kupfervalenz in den 1221-Phasen durch Substitution mit bestimmten Ionen zu erhöhen. So haben Slater et al. [124] verschiedene Dotierungen ausprobiert. Sie versuchten ausgehend von $\text{LaBa}_2\text{Cu}_2\text{NbO}_8$, das dreiwertige La-Ion durch zweiwertige Sr- bzw. Ca-Ionen zu ersetzen. Ein weiterer Versuch bestand darin, die fünfwertigen Nb-Ionen durch vierwertige Ti-Ionen zu substituieren. Alle diese Versuche schlugen fehl, da die hergestellten Pulverproben nicht phasenrein waren.

6.3. Elektrische Eigenschaften von $\text{GdSr}_2\text{Cu}_2\text{RuO}_{8-\delta}$

Während Nb- und Ta-Atome jeweils 5 Valenzelektronen besitzen, und daher die entsprechenden fünfwertigen-Ionen in den entsprechenden *1221-Phasen* nur noch abgeschlossene Hauptschalen in der Elektronenhülle aufweisen, man spricht von der sogenannten Edelgaskonfiguration der Ionen, ist das für Ru mit sieben Valenzelektronen nicht der Fall. Aus diesem Grund treten Nb- und Ta-Ionen in oxidischen Verbindungen vorzugsweise fünfwertig auf, während das Ru-Ion in oxidischen Verbindungen eine Valenz von +7 annehmen kann. In den meisten Verbindungen tritt das Ru-Ion hingegen vierwertig auf, da dann die Elektronenhülle die sehr stabile $4d^3$ -Konfiguration [125] aufweist. Dieses ist beispielsweise in den metallisch leitenden Verbindungen Sr_2RuO_4 , SrRuO_3 und CaRuO_3 der Fall. In der $4d^3$ -Konfiguration verbleiben dem Ru-Ion noch drei Valenzelektronen, welche letztendlich das metallische Widerstandsverhalten der drei genannten Ruthenate ermöglichen. Für $\text{Sr}_2\text{RuO}_{4-\delta}$ wird sogar Supraleitung unterhalb von 1 K beobachtet. Die für das Ru-Atom beobachtete Tendenz zur Bildung von vierwertigen Ionen könnte, so argumentieren L. Bauernfeind et al. [116], die als erste Nb und Ta in den *1221-Phasen* durch Ru ersetzt haben, zu einer dotierenden Wirkung des Cu-Ions in $\text{GdSr}_2\text{Cu}_2\text{RuO}_{8-\delta}$ führen. Ausgehend von einer Mischvalenz des Ru-Ions zwischen +4 und +5 in dieser Verbindung, erhält man dann für die Valenz des Kupfers Werte zwischen +2 und +2,5, vorausgesetzt die Valenzen der übrigen Ionen bleiben konstant, und der Sauerstoffgehalt liegt unverändert bei acht Atomen pro Einheitszelle. Metallisches oder gar supraleitendes Verhalten wären nun im Rahmen des phänomenologischen Ladungstransfer-Modells [126,127] möglich.

Tatsächlich aber waren die von L. Bauernfeind hergestellten $\text{GdSr}_2\text{Cu}_2\text{RuO}_{8-\delta}$ -Pulverproben zunächst elektrisch halbleitend [116]. Als Ursache führen sie einen zu geringen Sauerstoffgehalt in den Proben an, der eine Erhöhung der Kupfervalenz in der Verbindung verhinderte. Der spezifische Widerstand ihrer Proben betrug ungefähr 10 m Ω cm bei 300 K und 20 m Ω cm bei 77 K. Durch ein anschließendes Tempervverfahren bei 500 °C in einen Sauerstoffdruck von 110 bar konnten Bauernfeind et al. [116] schrittweise den Sauerstoffgehalt in den Proben erhöhen. Sie beobachteten für diese in Sauerstoff getemperten $\text{GdSr}_2\text{Cu}_2\text{RuO}_{8-\delta}$ -Pulverproben ein schwach metallisches Widerstandsverhalten. Der spezifische Widerstand betrug nach dem Tempern in Sauerstoff etwa 1 m Ω cm bei 300 K. Unterhalb von 30 K beobachteten sie einen deutlichen Abfall des Widerstands. Suszeptibilitätsmessungen zeigten allerdings kein magnetisches Abschirmverhalten der Proben. Wenn also die Proben tatsächlich einen supraleitenden Anteil enthielten, dann war dieser Anteil äußerst gering.

6.4. Untersuchung des Wachstums für $\text{LaBa}_2\text{Cu}_2\text{NbO}_8$, $\text{PrBa}_2\text{Cu}_2\text{NbO}_8$ und $\text{GdSr}_2\text{Cu}_2\text{RuO}_{8-\delta}$

6.4.1. Targetmaterialien und Auswahl der Substrate

Für $\text{LaBa}_2\text{Cu}_2\text{NbO}_8$ und $\text{PrBa}_2\text{Cu}_2\text{NbO}_8$ wurden Targets der Firma Hitec [60] verwendet, die, wie im *Kapitel 3* geschildert, auf Silberhalter gesintert wurden. In einer chemischen Analyse [160] dieser Targets wurden die Verbindungen $\text{LaBa}_2\text{Cu}_2\text{NbO}_8$ bzw.

$\text{PrBa}_2\text{Cu}_2\text{NbO}_8$ als Hauptbestandteile nachgewiesen. Darüberhinaus waren CuO , LaO bzw. PrO als Fremdphasen vorhanden. Zur Herstellung eines $\text{GdSr}_2\text{Cu}_2\text{RuO}_{8-\delta}$ -Targets wurde das entsprechende Pulver von L. Bauernfeind [128] zur Verfügung gestellt. Hierzu wurde das Pulver bei einer Temperatur von 1000°C für 24 h in Luft gesintert. Dabei bedurfte es mehrere Versuche, um ein rißfreies Target herzustellen. Aufgrund der geringen Gitterfehlpassung wurde ausschließlich SrTiO_3 als Substrat zur Herstellung der *1221-Phasen* verwendet.

6.4.2. Prinzipielle Vorgehensweise bei der Optimierung der Sputterparameter

Aufgrund der strukturellen Verwandtschaft zwischen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, und den *1221-Phasen* wurden als Startwerte für die Sputterparameter diejenigen gewählt, für die man gewöhnlich c-Achsen-orientierte $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Dünnschichten mit guten mikrostrukturellen und elektrischen Eigenschaften erhält, die Startparameter waren:

Heiztemperatur T_H : 920°C
Sauerstoffdruck p : 3,4 mbar
Sputterstrom I : 150 mA
Abstand Target-Substrat: 13 mm

Allerdings wurde unter diesen Wachstumsbedingungen für keine der drei untersuchten *1221-Phasen*, also weder für $\text{LaBa}_2\text{Cu}_2\text{NbO}_8$, $\text{PrBa}_2\text{Cu}_2\text{NbO}_8$ noch für $\text{GdSr}_2\text{Cu}_2\text{RuO}_{8-\delta}$, ein c-Achsen-Wachstum beobachtet. Daraufhin wurde im nächsten Schritt die Heiztemperatur, als der für das Wachstum wesentliche Parameter, in Schritten von 50°C ausgehend von 700°C bis 1050°C unter sonst gleichen Sputterbedingungen variiert. Für Temperaturen oberhalb von $T_H = 930^\circ\text{C}$ wurde als Substratofen ein neukonstruierter, sogenannter Lampenheizer verwendet. Der wesentliche Unterschied zwischen dem Lampenheizer und den sonst verwendeten Heizern besteht darin, daß die Heizerplatte des Lampenofens, auf die das Substrat während der Beschichtung liegt, nicht resistiv, sondern mit einer starken, handelsüblichen Halogenlampe erhitzt wird.

Jede hergestellte Schicht wurde mittels Röntgendiffraktometrie strukturell untersucht. Dabei wurde die im *Kapitel 4* dargestellte *Bragg-Bretano-Geometrie* verwendet. Wurden in einer $\vartheta/2\vartheta$ -Messung Reflexe beobachtet, die auf ein Wachstum der jeweiligen Phase hindeuteten, sind die Temperaturintervalle der Heiztemperatur zur Optimierung des Wachstums verkleinert worden. An einigen Schichten wurden RBS- und Channeling-Messungen durchgeführt.

6.4.3. Ergebnisse für $\text{LaBa}_2\text{Cu}_2\text{NbO}_8$ und $\text{PrBa}_2\text{Cu}_2\text{NbO}_8$

In den folgenden Röntgenspektren sind die Substratreflexe mit arabischen Buchstaben gekennzeichnet. Die Entstehung der Substratreflexe ist im *Kapitel 4* erklärt. Der untersuchte Winkelbereich in den $\vartheta/2\vartheta$ -Messungen lag für $\text{LaBa}_2\text{Cu}_2\text{NbO}_8$ - und $\text{PrBa}_2\text{Cu}_2\text{NbO}_8$ -Dünnschichten zwischen 5° und 60° . Bei keiner dieser Messungen wurden Röntgenreflexe in den Winkelbereichen zwischen $2\vartheta = 5^\circ$ und $2\vartheta = 20^\circ$, sowie zwischen $2\vartheta = 50^\circ$ und $2\vartheta = 60^\circ$ beobachtet. Diese Winkelbereiche sind deshalb in den folgenden Abbildungen nicht dargestellt. Die Reflexe der jeweiligen Dünnschicht sind mit griechischen Buchstaben markiert.

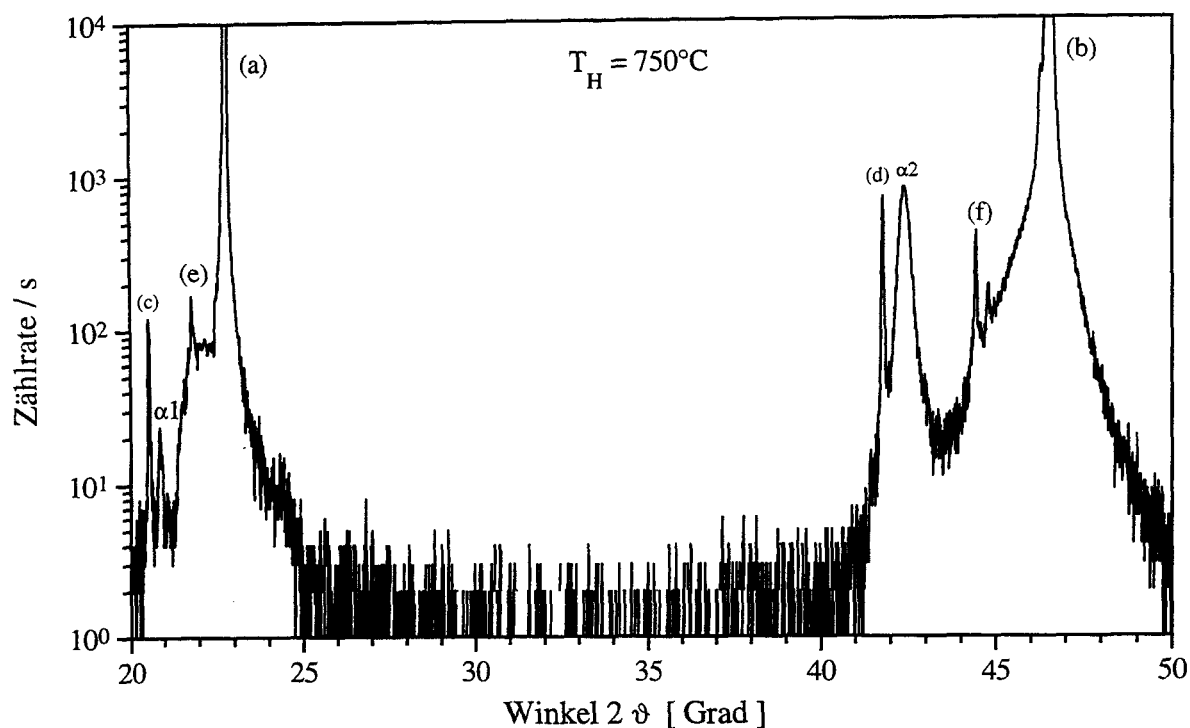


Abb. 38 $\vartheta/2\vartheta$ -Messung einer $\text{LaBa}_2\text{Cu}_2\text{NbO}_8$ -Dünnschicht, welche bei einer Heizertemperatur von 750°C aufgewachsen wurde. (a) bis (f) stellen Substratreflexe dar, während $\alpha 1$ und $\alpha 2$ Reflexe von der Dünnschicht markieren.

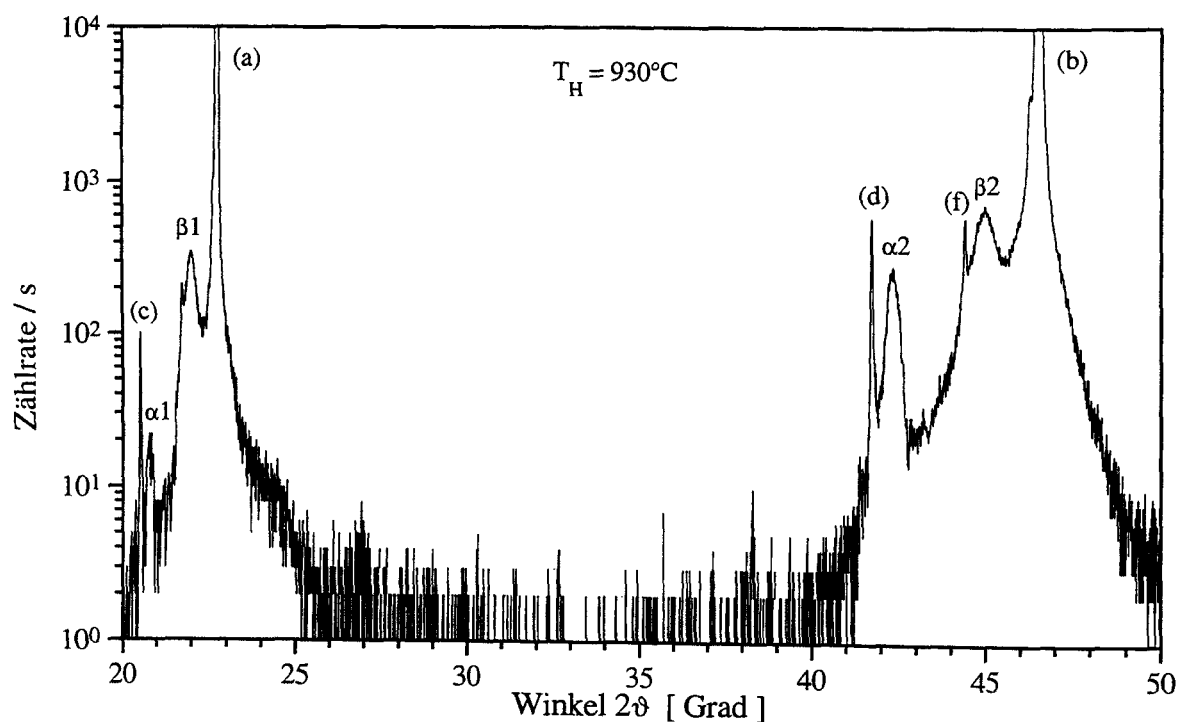


Abb. 39 $\vartheta/2\vartheta$ -Messung einer $\text{LaBa}_2\text{Cu}_2\text{NbO}_8$ -Dünnschicht, welche bei einer Heizertemperatur von 930°C aufgewachsen wurde. (a) bis (f) stellen Substratreflexe dar, während $\alpha 1$, $\alpha 2$ sowie $\beta 1$, $\beta 2$ Reflexe von der Dünnschicht markieren.

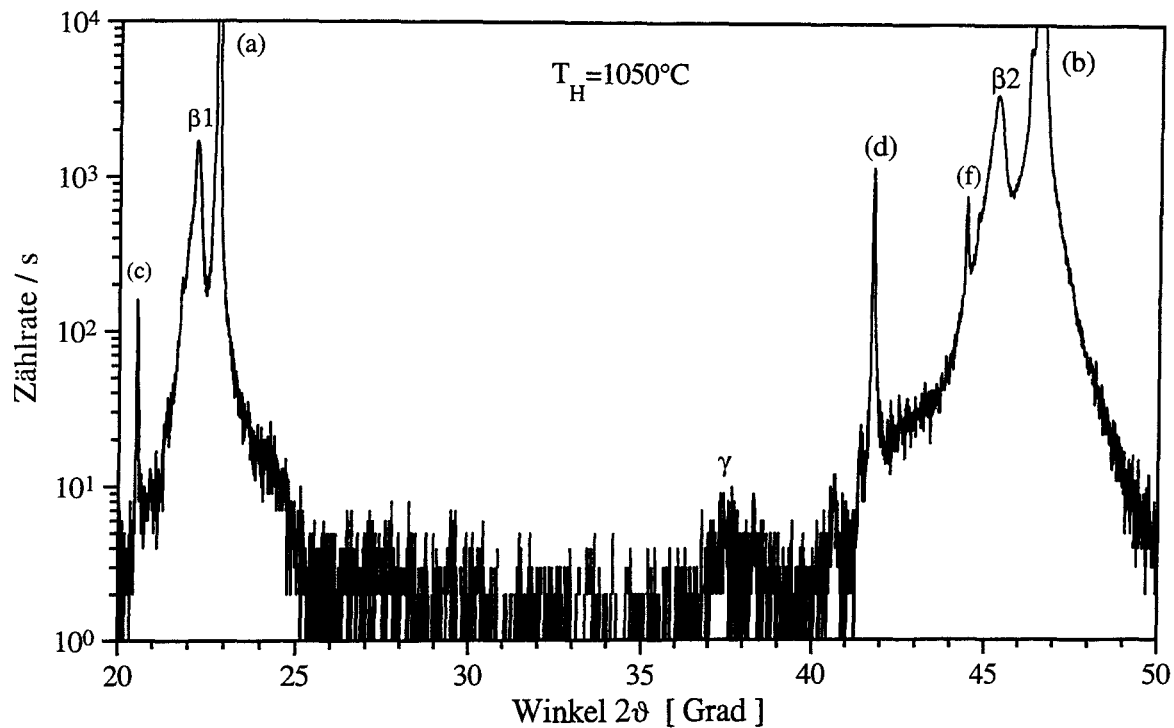


Abb. 40 $\vartheta/2\vartheta$ -Messung einer $\text{LaBa}_2\text{Cu}_2\text{NbO}_8$ -Dünnschicht, welche bei einer Heizertemperatur von 1050 °C aufgewachsen wurde. (a) bis (f) stellen Substratreflexe dar, während $\beta 1$ und $\beta 2$ Reflexe von der Dünnschicht markieren.

A

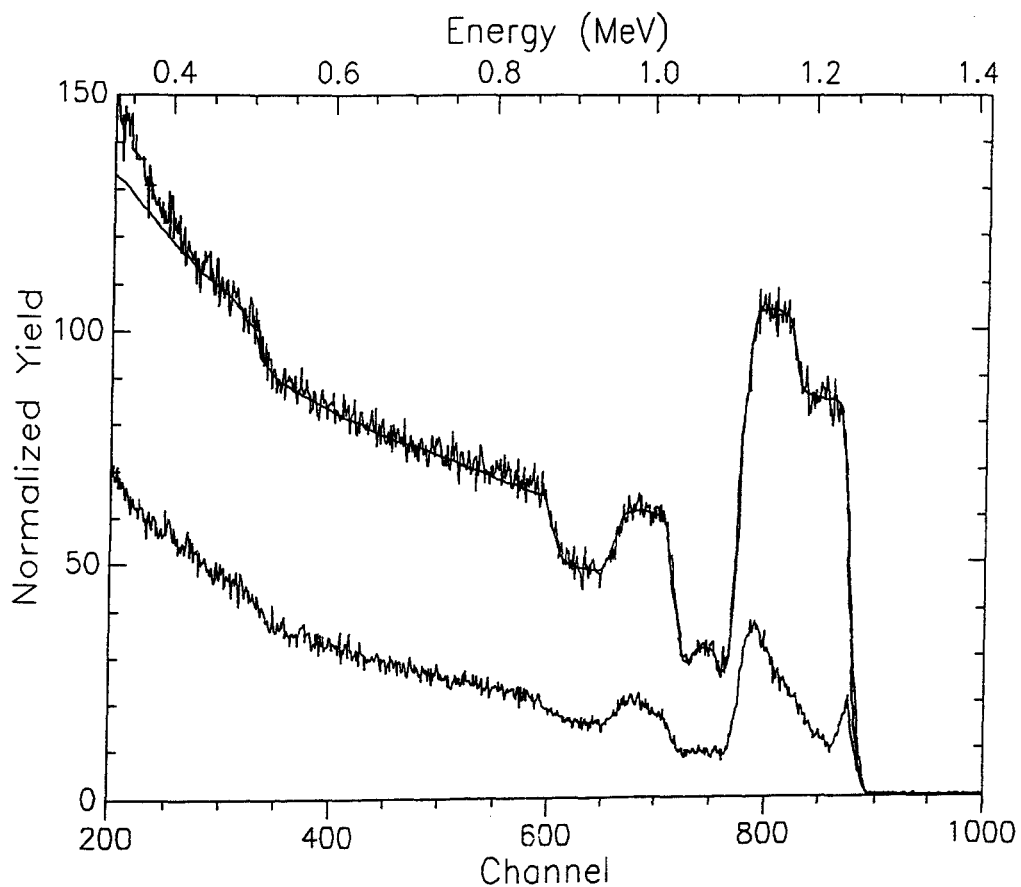


Abb. 41 RBS-/Channeling-Spektrum einer bei 1050 °C gewachsenen $\text{LaBa}_2\text{Cu}_2\text{NbO}_8$ -Dünnschicht.

Für die jeweiligen Reflexe der Dünnschichten ist im folgenden Abschnitt mit Hilfe der Bragg-Bedingung, Gleichung (1), ein Netzebenenabstand d berechnet worden.

$$n \cdot \lambda = 2d \sin(\vartheta) \quad (1)$$

Die Wellenlänge ist mit λ bezeichnet, ϑ gibt den Winkel zwischen den Netzebenen und dem Detektor an. Um der Interpretation dieser Reflexe nicht vorwegzugreifen, ist für die folgende Beschreibung der Röntgenspektren zunächst $n = 1$ gesetzt. Die Auswertung erfolgt für die verwendete Cu $K_{\alpha 1}$ -Röntgenlinie.

Ergebnisse für $\text{LaBa}_2\text{Cu}_2\text{NbO}_8$

Abb. 38 zeigt ein Röntgenspektrum einer Dünnschicht, die bei einer Heizertemperatur von $T_H = 750^\circ\text{C}$ aufgewachsen wurde. Außer den Substratreflexen (a) bis (f), sind deutlich zwei Reflexe $\alpha 1$ und $\alpha 2$ zu erkennen. Sie entsprechen nach der Bragg-Bedingung ($n = 1$) einem Netzebenenabstand von $d_{\alpha 1} = 4,26 \text{ \AA}$ bzw. $d_{\alpha 2} = 2,12 \text{ \AA}$. Die Dünnschicht der Abb. 39 wurde bei einer Heizertemperatur von $T_H = 930^\circ\text{C}$ aufgewachsen. Zusätzlich zu den Reflexen $\alpha 1$ und $\alpha 2$, treten Reflexe $\beta 1$ und $\beta 2$ auf, denen mit der Bragg-Bedingung für $n = 1$ ein Netzebenenabstand von $d_{\beta 1} = 4,02 \text{ \AA}$ und $d_{\beta 2} = 2,01 \text{ \AA}$ zugeordnet werden kann. Eine weitere Erhöhung der Heizertemperatur auf $T_H = 1050^\circ\text{C}$, das entsprechende Spektrum ist in Abb. 40 dargestellt, führte zum Verschwinden der Reflexe $\alpha 1$ und $\alpha 2$, während die Reflexe $\beta 1$ und $\beta 2$ an Intensität zugenommen haben, was durch einen Vergleich mit den intensitätsschwächeren Substratreflexen (c) und (d) deutlich wird. Desweiteren ist ein äußerst schwacher Reflex γ beim Winkel $2\vartheta = 37,5^\circ$ zu erkennen. Bei einer weiterführenden Untersuchung wurde die Halbwertsbreite der Rocking-Kurve des Reflexes $\beta 2$ zu $\Delta\omega = 0,2^\circ$ bestimmt. Abb. 41 zeigt die RBS-/Channeling-Messung an einer solchen Dünnschicht. Die durchgezogene Kurve stellt die Simulation einer ca. 80 nm dicken $\text{LaBa}_2\text{Cu}_2\text{NbO}_8$ -Schicht dar. Aufgrund der guten Übereinstimmung zwischen Simulation und Meßkurve kann von der für $\text{LaBa}_2\text{Cu}_2\text{NbO}_8$ notwendigen Kationenstöchiometrie in der Dünnschicht ausgegangen werden. Der Minimum-Yield-Wert liegt bei etwa 10 %.

Ergebnisse für $\text{PrBa}_2\text{Cu}_2\text{NbO}_8$

Abb. 42 zeigt das Röntgenspektrum einer Dünnschicht, die bei einer Heizertemperatur von $T_H = 1000^\circ\text{C}$ aufgewachsen wurde. Die Reflexe $\delta 1$ und $\delta 2$ entsprechen gemäß der Bragg-Bedingung für $n = 1$ einem Netzebenenabstand von $d_{\delta 1} = 4,22 \text{ \AA}$ bzw. $d_{\delta 2} = 2,10 \text{ \AA}$. Die Dünnschicht in Abb. 43 wurde bei einer Temperatur von $T_H = 1050^\circ\text{C}$ abgeschieden. Außer dem Reflex $\delta 2$ werden die Reflexe $\epsilon 1$ und $\epsilon 2$ beobachtet, denen die Netzebenenabstände $d_{\epsilon 1} = 4,00 \text{ \AA}$ und $d_{\epsilon 2} = 2,00 \text{ \AA}$ zugeordnet werden können. Während für Wachstumstemperaturen unterhalb von $T_H = 1050^\circ\text{C}$ die Reflexe $\epsilon 1$ und $\epsilon 2$ nicht beobachtet wurden, nimmt die Intensität der Reflexe $\delta 1$ und $\delta 2$ mit zunehmender Wachstumstemperatur ab, was durch Vergleich mit den Substratreflexen deutlich wird. Leider war es nicht möglich, den Heizer auf Temperaturen oberhalb von 1050°C zu erhöhen, weshalb weitere Experimente nicht durchgeführt werden konnten. Bei einer weitergehenden Untersuchung wurde die Halbwertsbreite der Rocking-Kurve des Reflexes $\epsilon 2$ zu $\Delta\omega = 0,6^\circ$ bestimmt. Die Untersuchung mit RBS/Channeling ergab das für $\text{PrBa}_2\text{Cu}_2\text{NbO}_8$ richtige Kationenverhältnis. Der Minimum-Yield-Wert lag bei 30 %.

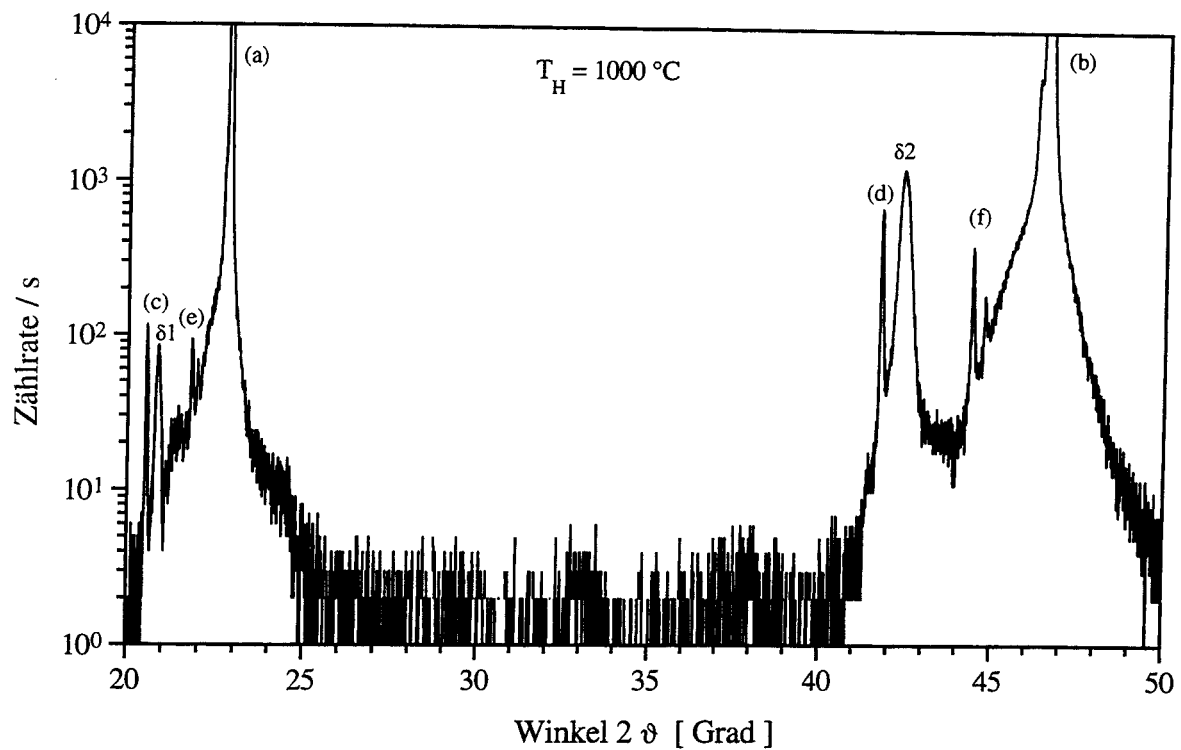


Abb. 42 $\vartheta/2\vartheta$ -Messung einer $\text{PrBa}_2\text{Cu}_2\text{NbO}_8$ -Dünnschicht, welche bei einer Heizertemperatur von $1000\text{ }^\circ\text{C}$ aufgewachsen wurde. (a) bis (f) stellen Substratreflexe dar, während $\delta 1$ und $\delta 2$ Reflexe von der Dünnschicht markieren.

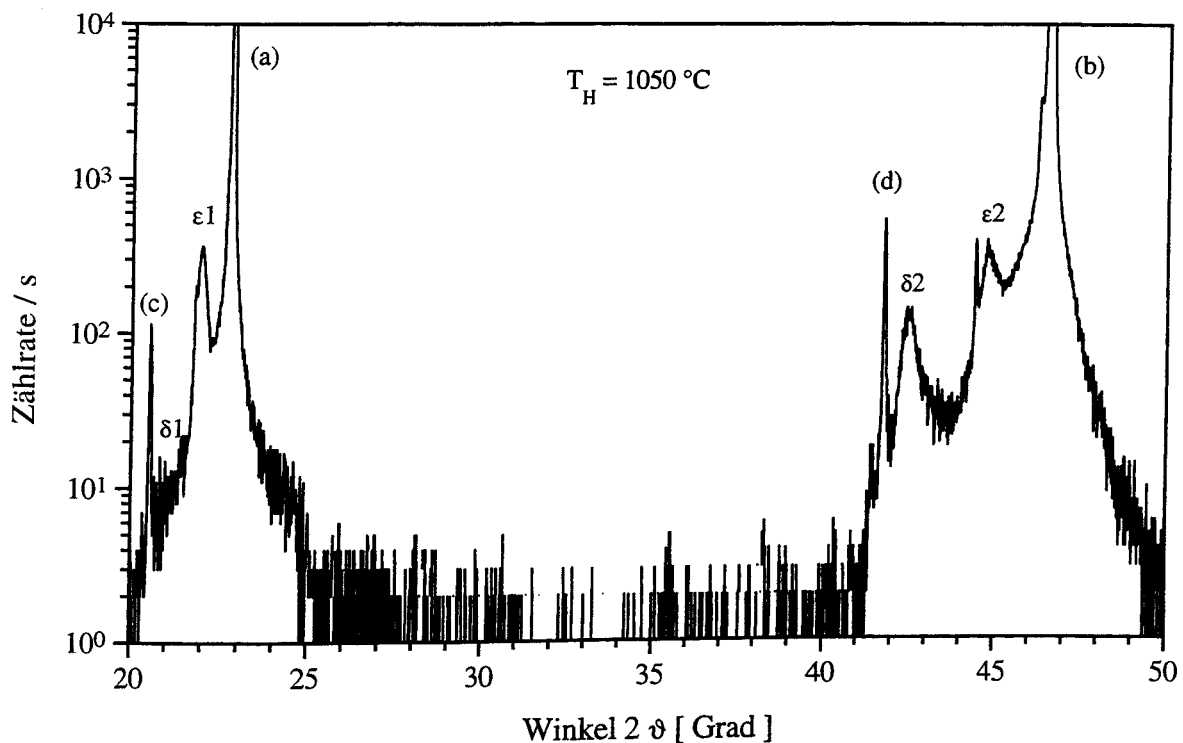


Abb. 43 $\vartheta/2\vartheta$ -Messung einer $\text{PrBa}_2\text{Cu}_2\text{NbO}_8$ -Dünnschicht, welche bei einer Heizertemperatur von $1050\text{ }^\circ\text{C}$ aufgewachsen wurde. (a) bis (f) stellen Substratreflexe dar, während $\beta 1$ und $\beta 2$, sowie $\epsilon 1$ und $\epsilon 2$ Reflexe von der Dünnschicht markieren.

6.4.4. Interpretation der Strukturuntersuchung von $\text{LaBa}_2\text{Cu}_2\text{NbO}_8$ und $\text{PrBa}_2\text{Cu}_2\text{NbO}_8$

Die Interpretation der Röntgenreflexe ist aufgrund der geringen Anzahl der beobachteten Reflexe schwierig. Zudem sind in den chemischen Systemen La-Ba-Cu-Nb-O und Pr-Ba-Cu-Nb-O, also in Oxidsystemen mit vier Kationen, eine Vielzahl von verschiedenen Verbindungen bekannt, die zudem noch in ihren stöchiometrischen Verhältnissen eine große Variation aufweisen.

Betrachtet man zunächst das System $\text{LaBa}_2\text{Cu}_2\text{NbO}_8$. Es fällt auf, daß der Netzebenenabstand des Reflexes α_1 mit 4,26 Å doppelt so groß ist wie der Netzebenenabstand von α_2 mit 2,12 Å. Entsprechendes gilt für die Reflexe β_1 und β_2 in diesem System.

Im System $\text{PrBa}_2\text{Cu}_2\text{NbO}_8$ kann für die Netzebenenabstände der Reflexpaare δ_1 und δ_2 bzw. ϵ_1 und ϵ_2 das gleiche Verhalten beobachtet werden. Wieder ist der Netzebenenabstand von δ_1 doppelt so groß wie der von δ_2 , entsprechendes gilt für ϵ_1 und ϵ_2 .

Ferner wird für $\text{LaBa}_2\text{Cu}_2\text{NbO}_8$ beobachtet, daß die Reflexe α_1 und α_2 mit wachsender Temperatur abnehmen, während die Reflexe β_1 und β_2 größer werden. Für $\text{PrBa}_2\text{Cu}_2\text{NbO}_8$ konnte eine entsprechende Beobachtung für die Reflexpaare δ_1/δ_2 und ϵ_1/ϵ_2 gemacht werden. Während die Reflexe δ_1 und δ_2 bei steigender Wachstumstemperatur an Intensität verlieren, nehmen die Reflexe ϵ_1 und ϵ_2 an Intensität zu. Allerdings tritt diese Erscheinung im System $\text{PrBa}_2\text{Cu}_2\text{NbO}_8$ für eine um rund 100 °C höhere Heizertemperaturen auf als im System $\text{LaBa}_2\text{Cu}_2\text{NbO}_8$.

Als eine mögliche Erklärung bietet sich an, daß die Reflexe β_1 und β_2 in $\text{LaBa}_2\text{Cu}_2\text{NbO}_8$, sowie ϵ_1 und ϵ_2 in $\text{PrBa}_2\text{Cu}_2\text{NbO}_8$ durch a-Achsen-Wachstum der jeweiligen 1221-Phasen entstanden sind. Hierfür spricht die Position der entsprechenden Reflexe, die im Rahmen der Meßgenauigkeit von 0,01 Å genau an den 2ϑ -Winkeln liegen, die man für a-Achsen-Wachstum dieser Phasen erwartet. Die Reflexe α_1 und α_2 im System $\text{LaBa}_2\text{Cu}_2\text{NbO}_8$, bzw. die Reflexe δ_1 und δ_2 könnten von perowskitähnlichen Verbindungen wie $\text{LaBa}_2\text{NbO}_6$ oder $\text{La}_2\text{BaCuO}_5$ herrühren, wie sie Bennamias et al. [113] in ihren Sinterproben gefunden haben.

6.5. Wachstum von $\text{GdSr}_2\text{Cu}_2\text{RuO}_{8-\delta}$ -Dünnschichten

Im Gegensatz zu $\text{LaBa}_2\text{Cu}_2\text{NbO}_8$ und $\text{PrBa}_2\text{Cu}_2\text{NbO}_8$ konnte für $\text{GdSr}_2\text{Cu}_2\text{RuO}_{8-\delta}$ ein deutliches c-Achsen-Wachstum beobachtet werden. Abb. 44 zeigt ein Röntgenspektrum einer c-Achsen-orientiert aufgewachsenen $\text{GdSr}_2\text{Cu}_2\text{RuO}_{8-\delta}$ -Dünnschicht, welche bei einer Heizertemperatur von $T_H = 1030$ °C auf SrTiO_3 abgeschieden worden ist. Es sind deutlich die (00l)-Reflexe von $\text{GdSr}_2\text{Cu}_2\text{RuO}_{8-\delta}$ mit $l = 1, 2, 4, 5$ und 7 zu erkennen. Der (003)- und der (006)-Reflex liegen in den intensitätsstärksten Substratreflexen und können daher nicht beobachtet werden. Aus der Position der beobachteten (00l)-Reflexe ergibt sich eine Länge der c-Achse von 11,54 Å, welche gut mit dem von Bauernfeind et al. [116] angegebenen Wert von 11,53 Å übereinstimmt. Die Halbwertsbreite der Rocking-Kurve, gemessen am intensitätsstärksten (001)-Reflex, dem (001)-Reflex, beträgt $\Delta\omega = 0,6^\circ$.

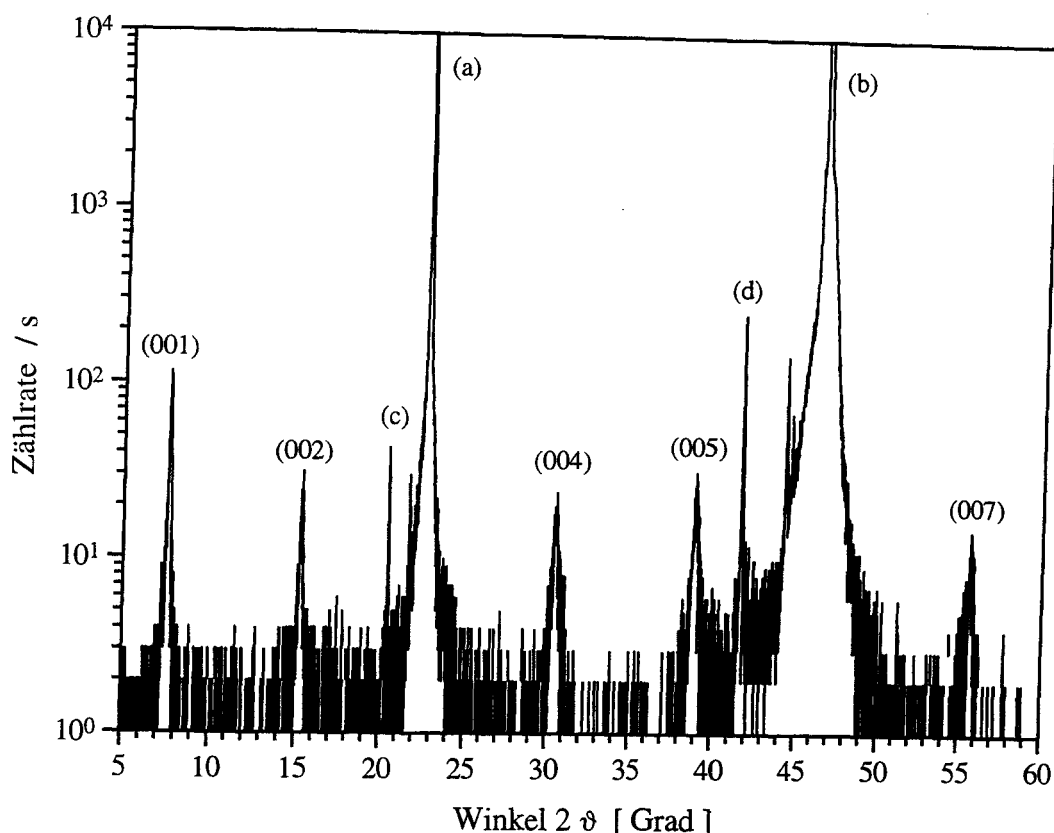


Abb. 44 $\theta/2\theta$ -Messung einer bei 1050 °C aufgewachsenen c-Achsen-orientierten $\text{GdSr}_2\text{Cu}_2\text{RuO}_{8-\delta}$ -Schicht.

Das für $\text{GdSr}_2\text{Cu}_2\text{RuO}_{8-\delta}$ notwendige Kationenverhältnis von Gd:Sr:Cu:Ru zu 1:2:2:1 wurde in der RBS-Analyse, dargestellt in Abb. 45, nachgewiesen. Die obere Meßkurve in Abb. 45 ist im "Random-Modus" aufgenommen worden. Die durchgezogene Linie stellt die Simulation für eine 90 nm dicke $\text{GdSr}_2\text{Cu}_2\text{RuO}_{8-\delta}$ -Schicht dar. Da beide Kurven gut übereinander liegen, kann von der richtigen Kationenstöchiometrie ausgegangen werden. Die untere Meßkurve stellt die Channeling-Messung dar, der Minimum-Yield-Wert beträgt ca. 12 %.

6.6. Elektrisches Widerstandsverhalten der $\text{GdSr}_2\text{Cu}_2\text{RuO}_{8-\delta}$ -Dünnschichten

Die $\text{GdSr}_2\text{Cu}_2\text{RuO}_{8-\delta}$ -Dünnschichten zeigten nach der Herstellung ein halbleiterähnliches Widerstandsverhalten, welches durch die obere Meßkurve in Abb. 46 dargestellt ist. Der spezifische Widerstand der Schichten betrug bei 300 K etwa 400 m Ω cm und bei 100 K etwa 100 Ω cm. In einer anschließenden Beladung mit atomarem Sauerstoff, erzeugt in einem Mikrowellenplasma, die entsprechende Apparatur ist im *Kapitel 3* beschrieben, konnte der Sauerstoffgehalt der $\text{GdSr}_2\text{Cu}_2\text{RuO}_{8-\delta}$ -Dünnschichten erhöht werden, was sich in einer deutlichen Verringerung des spezifischen Widerstandes äußert. Hierzu wurden die $\text{GdSr}_2\text{Cu}_2\text{RuO}_{8-\delta}$ -Schichten mit einer Heizrate von 20 °C/min. im Fluß von atomarem Sauerstoff auf eine Temperatur von 550 °C erhitzt. Nach 30 Minuten wurden sie abgekühlt. Der spezifische Widerstand konnte bei 300 K um eine Größenordnung auf 40 m Ω cm und für 100 K um fast zwei Größenordnungen auf 1 Ω cm reduziert werden. Das Temperaturverhalten des spezifischen Widerstands ist durch die untere Meßkurve in Abb. 46 dargestellt.

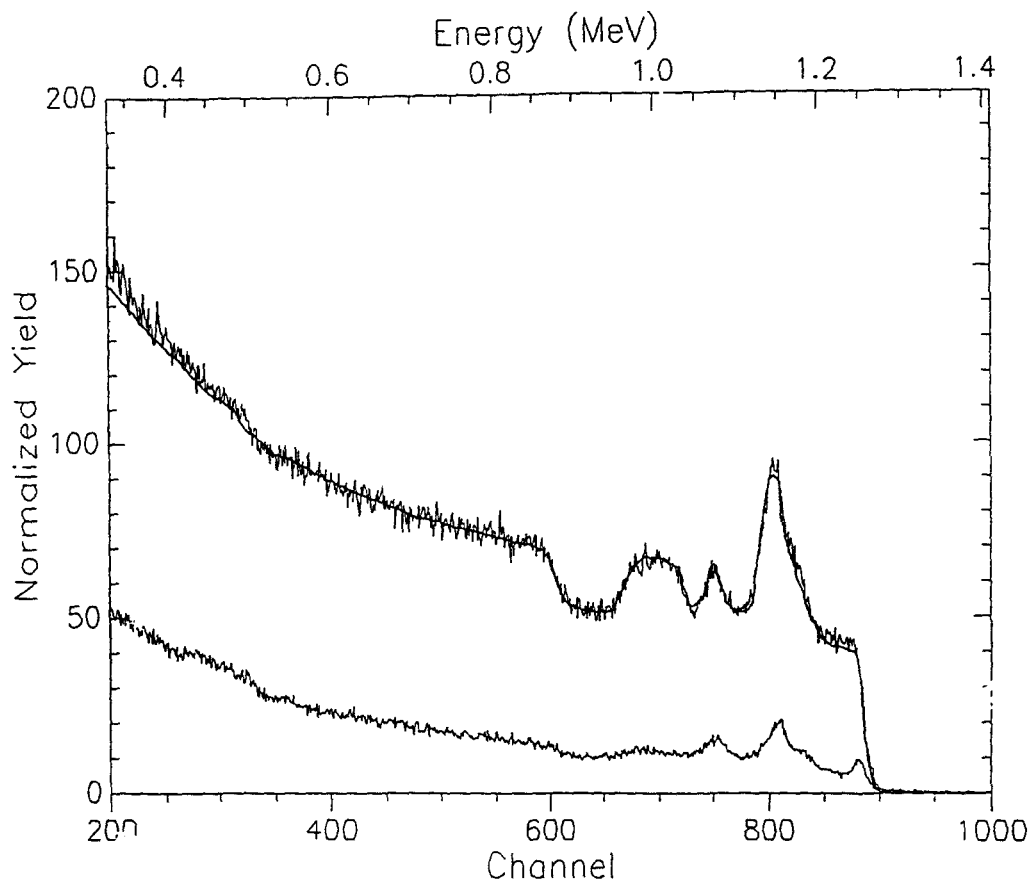


Abb. 45 RBS-/Channeling-Spektrum einer bei 1050 °C gewachsenen $\text{GdSr}_2\text{Cu}_2\text{RuO}_8$ -Dünnschicht.

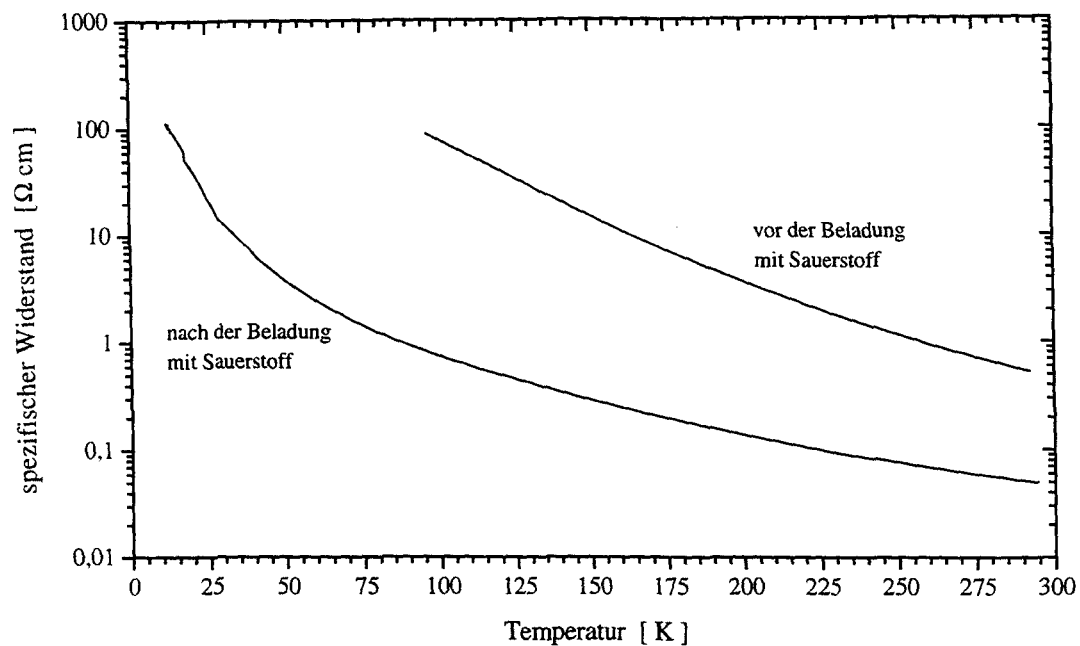


Abb. 46 Widerstandsverhalten einer $\text{GdSr}_2\text{Cu}_2\text{RuO}_8$ -Dünnschicht vor und nach der Beladung mit atomarem Sauerstoff.

Es wurde kein metallisches Widerstandsverhalten für die mit Sauerstoff beladenen $\text{GdSr}_2\text{Cu}_2\text{RuO}_{8-\delta}$ -Dünnschichten beobachtet. Magnetische Abschirmmessungen, die im Temperaturbereich zwischen 4,2 K und 300 K durchgeführt wurden, zeigten keinerlei Hinweise auf Supraleitung in den mit atomarem Sauerstoff beladenen Dünnschichten.

Anschließend Röntgen-Strukturuntersuchungen der mit atomarem Sauerstoff beladenen $\text{GdSr}_2\text{Cu}_2\text{RuO}_{8-\delta}$ -Dünnschichten zeigten keine Veränderung der Länge der c-Achse. Die Halbwertsbreite der Rocking-Kurve nahm von $\Delta\omega = 0,6^\circ$ auf $\Delta\omega = 0,7^\circ$ zu.

6.7. Diskussion der Ergebnisse

Bei den Wachstumsuntersuchungen von $\text{LaBa}_2\text{Cu}_2\text{NbO}_8$ - und $\text{PrBa}_2\text{Cu}_2\text{NbO}_8$ -Dünnschichten konnten verschiedene Röntgenreflexe in den $\vartheta/2\vartheta$ -Messungen beobachtet werden. In beiden Systemen wurden jeweils zwei Reflexpaare beobachtet, von denen jeweils ein Reflexpaar mit a-Achsen-Wachstum der jeweiligen *1221-Phase* erklärt werden kann. Das jeweils andere Reflexpaar kann durch ein Wachstum der *1221-Phase* nicht erklärt werden. Vermutlich handelt es sich hierbei um perowskitähnliche Verbindungen vom Typ, wie sie von mehreren Arbeitsgruppen in Pulverproben aus *1221-Phasen* beobachtet wurden.

Für $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ist bekannt, daß a-Achsen-orientierte Dünnschichten dieser Verbindungen bei einer Heizertemperaturen von etwa 700°C aufwachsen. Erst ab einer Heizertemperatur von etwa 850°C kann für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ein c-Achsen-Wachstum beobachtet werden. Es ist daher zu vermuten, daß c-Achsen-orientierte Dünnschichten aus $\text{LaBa}_2\text{Cu}_2\text{NbO}_8$ und $\text{PrBa}_2\text{Cu}_2\text{NbO}_8$ erst für eine Heizertemperatur hergestellt werden können, die deutlich höher ist, als die in dieser Arbeit verwendete maximale Heizertemperatur von 1050°C .

Da für keine der beiden Verbindungen ein c-Achsen-Wachstum beobachtet worden ist, obwohl die verwendete Heizertemperatur mit bis zu 1050°C schon mehr als 100°C über der für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ verwendeten Heizertemperatur lag, kann eine mögliche Verwendung dieser Materialien in heteroepitaktischen Bauelementen mit $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ weitgehend ausgeschlossen werden, falls die *1221-Phasen* c-Achsen-orientiert verwendet werden sollten.

Zwar wurde für $\text{LaBa}_2\text{Cu}_2\text{NbO}_8$ ein a-Achsen-Wachstum bei einer Heizertemperatur von 930°C beobachtet, also bei einer Temperatur für die c-Achsen-orientierte $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Schichten hergestellt werden können, womit wiederum eine Heteroepitaxie zwischen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ und a-Achsen-orientierte $\text{LaBa}_2\text{Cu}_2\text{NbO}_8$ -Dünnschichten möglich wäre, doch war das beobachtete Wachstum von $\text{LaBa}_2\text{Cu}_2\text{NbO}_8$ bei dieser Temperatur nicht frei von Fremdphasen, wie in Abb. 39 zu erkennen ist. Letztendlich ist aus den genannten Gründen eine Verwendung von $\text{LaBa}_2\text{Cu}_2\text{NbO}_8$ und $\text{PrBa}_2\text{Cu}_2\text{NbO}_8$ in heteroepitaktischen Bauelementen mit $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ äußerst schwierig.

In der Literatur sind nur wenige Arbeiten über das Dünnschichtwachstum von *1221-Phasen* bekannt. Rogers et al. [129] konnten c-Achsen-orientierte $\text{LaBa}_2\text{Cu}_2\text{NbO}_8$ -Dünnschichten herstellen, doch war das epitaktische Wachstum dieser Schichten mit einem Minnum-Yield-Wert der Channeiling-Messung von etwa 20 % und einer Halbwertsbreite der Rocking-Kurve von $\Delta\omega = 0,6^\circ$ nicht gut.

Während für $\text{LaBa}_2\text{Cu}_2\text{NbO}_8$ und $\text{PrBa}_2\text{Cu}_2\text{NbO}_8$ für Wachstumstemperaturen von bis zu 1050°C in den vorliegenden Untersuchungen kein c-Achsen-Wachstum beobachtet wurde, konnte für $\text{GdSr}_2\text{Cu}_2\text{RuO}_8$ ein c-Achsen-Wachstum beobachtet werden. Als Ursache für die deutlich niedrigere Wachstumstemperatur von $\text{GdSr}_2\text{Cu}_2\text{RuO}_8$ -Dünnschichten im Vergleich zu den beiden anderen *1221-Phasen*, kann die Sintertemperatur genannt werden. Sie beträgt für $\text{GdSr}_2\text{Cu}_2\text{RuO}_8$ etwa 1040°C , während die beiden anderen Verbindungen mit 1090°C höhere Sintertemperaturen aufweisen.

Ein metallisches oder gar supraleitendes Verhalten für $\text{GdSr}_2\text{Cu}_2\text{RuO}_8$, wie von Bauernfeind et al. [116] vermutet wurde, konnte in den hergestellten Dünnschichten nicht beobachtet werden. Die Beladung mit atomarem Sauerstoff führte lediglich zu einer Verringerung des spezifischen Widerstands um eine Größenordnung. Damit kann die von Bauernfeind et al. [116] aufgestellte Hypothese, daß metallisches oder gar supraleitendes Verhalten in $\text{GdSr}_2\text{Cu}_2\text{RuO}_8$ möglich ist, falls eine entsprechende Dotierung der CuO_2 -Ebenen durch die RuO_2 -Ebenen in der Kristallstruktur erfolgt, zumindest nicht belegt werden. Die Strukturuntersuchungen für die mit atomarem Sauerstoff beladenen $\text{GdSr}_2\text{Cu}_2\text{RuO}_8$ -Dünnschichten ergab keine verlängerte c-Achse, womit wahrscheinlich nur wenig Sauerstoff von der Dünnschicht aufgenommen worden ist. Da nicht bekannt ist, wie die Länge der c-Achse mit dem Sauerstoffgehalt in $\text{GdSr}_2\text{Cu}_2\text{RuO}_8$ variiert, eine entsprechende Relation ist beispielsweise für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ bekannt, kann nicht ausgeschlossen werden, daß die Verbindung schon nach der Schichtherstellung aufgrund der stark oxidierenden Sputterbedingungen einen hohen Sauerstoffanteil hatte ($\delta = 0$), und somit die Sauerstoffplätze in den RuO_2 -Ebenen schon nahezu vollständig besetzt waren. Der in der anschließenden Behandlung im Mikrowellenplasma angebotene atomare Sauerstoff konnte dann nur auf Zwischengitterplätzen in der Struktur von $\text{GdSr}_2\text{Cu}_2\text{RuO}_8$ eingelagert werden, was in der Regel äußerst starke oxidierende Bedingungen erfordert.

Verwendung von BaTbO₃-Dünnschichten in epitaktischen Schichtsystemen und supraleitenden Bauelementen mit YBa₂Cu₃O_{7-x}

Die Herstellung von BaTbO₃-Dünnschichten, sowie die Verwendung dieses Perowskits in Josephson-Kontakten und Feldeffektbauelementen mit YBa₂Cu₃O_{7-x} wird diskutiert. Dabei zeigte sich, daß BaTbO₃ ein hohes Maß an chemischer Kompatibilität mit YBa₂Cu₃O_{7-x} besitzt, was ein bedeutender Vorteil gegenüber den bisher verwendeten Isolationsmaterialien ist.

7.1. BaTbO₃ und verwandte Perowskite

Unter den ternären Oxiden bilden die Perowskite vom Typ ABO₃ eine wichtige Materialklasse, deren Kristallstruktur im *Kapitel 1* am Beispiel von BaTiO₃ dargestellt ist. In der Perowskitstruktur sind die großen Kationen A von 12 Sauerstoffatomen umgeben, während sich die kleineren Kationen B im Zentrum eines Sauerstoffoktaeders befinden, also sechsfach koordiniert sind. Trotz der großen Vielfalt unter den Perowskiten ergeben sich für die Stabilität dieser Verbindungen relativ einfache Regeln. Goldsmith [130] führt den sogenannten Toleranzfaktor t ein

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (1)$$

hierbei geben r_A und r_B die Ionenradien des A- und B-Kations an, r_O bezeichnet den Radius des Sauerstoffions. Die Perowskitstruktur wird für Werte von $1 > t > 0,7$ beobachtet [131]. Nach Goldsmith [130] ergibt sich für $0,8 < t < 0,9$ die kubische Perowskitstruktur, so beispielsweise für SrTiO₃ mit einem Toleranzfaktor von $t = 0,86$. Für die übrigen Werte des Toleranzfaktors t treten verschiedene Verzerrungen auf, welche von Galasso [132] ausführlich beschrieben worden sind.

Es sollen jetzt die Ionen AE = Ce, Pr und Tb betrachtet werden, welche zusammen mit Ba bzw. Sr die Perowskite BaCeO₃, BaPrO₃, BaTbO₃, SrCeO₃, SrPrO₃ und SrTbO₃ bilden können. Für die genannten Perowskite wird die Schreibweise BaAEO₃ und SrAEO₃ eingeführt, wobei AE für Ce, Pr und Tb steht. Alle in dieser Arbeit genannten Ionenradien sind dem Tabellenwerk von Shannon [133] entnommen. In den Verbindungen BaAEO₃ und SrAEO₃ nehmen die zweiwertigen Erdalkalimetalle, also Sr bzw. Ba, die A-Plätze ein, während die Seltenen Erden, also Ce, Pr bzw. Tb, auf den B-Plätzen der Perowskitstruktur sitzen. Die Ionenradien von Ce, Pr und Tb betragen bei sechsfacher Koordination und vierwertiger Valenz $r_{Ce} = 0,87 \text{ \AA}$, $r_{Pr} = 0,85 \text{ \AA}$ und

$r_{\text{Tb}} = 0,76 \text{ \AA}$. Diese Ionen sind deutlich größer als beispielsweise Ti^{4+} mit einem Radius von $0,61 \text{ \AA}$. Für SrAEO_3 und BaAEO_3 sind die Toleranzfaktoren deshalb auch kleiner als für SrTiO_3 , wodurch die jeweiligen Perowskitstrukturen dieser Verbindungen eine leichte Verzerrung aufweisen. Von den genannten sechs Perowskiten hat SrCeO_3 mit $t = 0,72$ den kleinsten Toleranzfaktor, während BaTbO_3 mit $t = 0,79$ den größten Toleranzfaktor aufweist. Das folgt daraus, daß in SrCeO_3 der A-Platz von dem kleineren der beiden zur Diskussion stehenden Erdalkalimetalle besetzt wird, während gleichzeitig aber der B-Platz von dem größten AE-Ion, nämlich Ce eingenommen wird. Im Fall von BaTbO_3 besetzt das große Ba-Ion den A-Platz und das kleinste vierwertige AE-Ion, nämlich Tb, den B-Platz. Der Toleranzfaktor von BaTbO_3 ist damit größer als bei den anderen fünf Perowskiten.

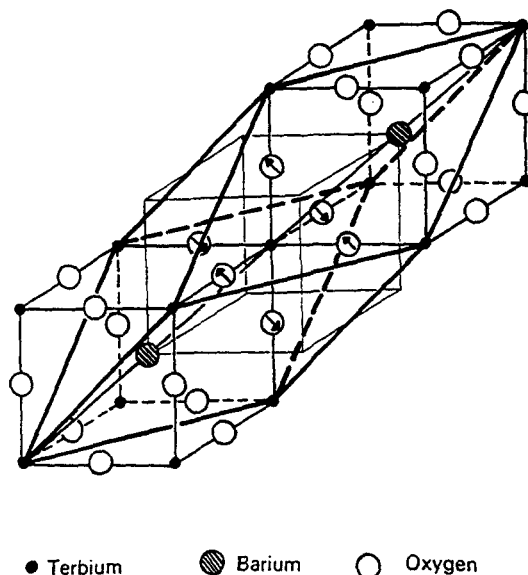


Abb. 47 Die rhomboedrische Struktur von BaTbO_3 . Die Pfeile geben die Verdrehung eines Sauerstoffoktaeders an.

Während erste Strukturuntersuchungen von Hoffmann [134], Smith et al. [135] und Hoppe et al. [136], welche jeweils mit Röntgenstreuung an Pulverproben durchgeführt wurden, noch eine kubische Struktur für BaTbO_3 zum Ergebnis hatten, ergaben Neutronenstreuexperimente von Jacobson et al. [137], ebenfalls an BaTbO_3 -Pulverproben durchgeführt, eine leichte Verzerrung der Perowskitstruktur. Die rhomboedrische Struktur von BaTbO_3 , welche in Abb. 47 dargestellt ist, weist einen Winkel von $\alpha = 90,17^\circ$ auf. Diese Abweichung von der kubischen Struktur wird durch eine leichte Rotation der Sauerstoffoktaeder verursacht. Da die Verzerrung gering ist, kann von einer pseudokubischen Struktur gesprochen werden.

Desweiteren konnte die Gruppe um Jacobson [138] in ihren Neutronenspektren eine antiferromagnetische Ordnung in BaTbO_3 unterhalb von 37 K beobachten. Die magnetische Suszeptibilität dieser Verbindung befolgt das Curie-Weiss-Gesetz, was von Hinatsu [139] berichtet worden ist. Sie beobachteten allerdings eine antiferromagnetische Ordnung erst unterhalb von 33 K . Für das effektive magnetische Moment der Tb-Ionen gibt Hinatsu [139] einen Wert von $7,96 \mu_B$ an, wobei μ_B das Bohrsche Magneton ist, mit $1 \mu_B = eh/m_e = 5,79 \times 10^{-11} \text{ MeV/T}$; e ist die Elementarladung, m_e bezeichnet die

Ruhemasse des Elektrons und h steht für das *Plancksche Wirkungsquantum*. Der Wert für das magnetische Moment des Tb-Ions liegt sehr nahe an dem theoretischen Wert von $7,94 \mu_B$, wie er sich unmittelbar für Tb^{4+} -Ionen unter Russel-Saunders-Kopplung ergibt. Wäre das Tb-Ion nur dreiwertig, würde man einen Wert von $9,72 \mu_B$ erwarten. Für $SrTbO_3$ beobachtete Hinatsu [139] eine antiferromagnetische Ordnung unterhalb von 30,5 K. Auch für diese Verbindung zeigen die Suszeptibilitätsmessungen eine vierwertige Valenz des Tb-Ions.

7.1.1. Herstellung der Pulver und chemische Stabilität

Yoshimura et al. [140] berichten, daß die hier betrachteten sechs perowskitischen Verbindungen, also $BaCeO_3$, $BaPrO_3$, $BaTbO_3$, $SrCeO_3$, $SrPrO_3$ und $SrTbO_3$, durch Mischen der entsprechenden Oxide und anschließendem Tempern bei Temperaturen von etwa 1300 °C hergestellt werden können. Wird dabei anstelle von Luft eine Sauerstoffumgebung verwendet, läßt sich die jeweilige Dauer des Temperns deutlich verkürzen.

Anschließend untersuchte diese Gruppe die Stabilität der genannten Verbindungen. Sie stellten fest, daß von den sechs genannten perowskitischen Verbindungen nur $SrPrO_3$ bei 1200 °C in 1 bar Sauerstoff einen deutlichen Sauerstoffverlust zeigte. Ausgehend von einem Sauerstoffgehalt von 3 Atomen je Einheitszelle, hatten die untersuchten $SrPrO_3$ -Proben nur noch im Mittel 2,7 Atome in der Einheitszelle. $BaTbO_3$ und $SrTbO_3$ wiesen erst bei 1400 °C einen merklichen Sauerstoffverlust auf, die Proben hatten aber immerhin noch einen Sauerstoffgehalt von etwa 2,96 Atomen je Einheitszelle. Für $BaCeO_3$, $SrCeO_3$ und $BaPrO_3$ konnte bis zu einer Temperatur von 1400 °C kein Sauerstoffverlust festgestellt werden.

7.1.2. Ionische Kompatibilität von Ce, Pr und Tb in $YBa_2Cu_3O_{7-x}$

Im *Kapitel 1* wurde im Zusammenhang mit der Substitution von $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ durch die Seltenen Erden geschildert, daß die Verbindungen $Y_{1-y}AE_yBa_2Cu_3O_{7-x}$ mit $AE = Ce, Pr$ und Tb besondere Eigenschaften aufweisen. Für $AE = Ce$ bzw. $AE = Tb$ kann die Substitution nicht vollständig durchgeführt werden. Für Ce bildet sich die $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ -Struktur nur bis zu einer Konzentration von etwa $y < 0,2$. Dabei nimmt die Sprungtemperatur in $Y_{1-y}Ce_yBa_2Cu_3O_{7-x}$ deutlich ab. Die Verbindung $Y_{1-y}Tb_yBa_2Cu_3O_{7-x}$ kristallisiert nur bis zu einem Wert von $y \approx 0,5$ in der $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ -Struktur. Allerdings bleibt in dieser Verbindung die Sprungtemperatur für $y < 0,5$ unverändert bei 92 K, was sowohl an Pulverproben [23], als auch an Dünnschichten [24] beobachtet worden ist. Pr kann Y vollständig in $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ersetzen. Die elektrischen Transporteigenschaften sind allerdings extrem von der Herstellung ab. Supraleitendes Verhalten von $PrBa_2Cu_3O_{7-x}$ wurde bisher nur an einigen Einkristallen beobachtet [27]. Für Dünnschichten und Pulverproben aus $PrBa_2Cu_3O_{7-x}$ ist bisher immer ein halbleiterähnliches Widerstandsverhalten beobachtet worden [25].

Obwohl die oben genannten Effekte, bis auf das mögliche supraleitende Verhalten von $PrBa_2Cu_3O_{7-x}$, schon seit ungefähr 1989 in der Literatur bekannt sind, gibt es noch keine allgemein anerkannte physikalische Erklärung für das Verhalten von Pr, Ce und Tb in $Y_{1-x}AE_xBa_2Cu_3O_{7-x}$. Ausgangspunkt der in der Literatur kontrovers geführten

Diskussion ist die Elektronenkonfiguration dieser drei Seltenen Erden, die es ihnen ermöglicht, in chemischen Verbindungen im Gegensatz zu allen anderen Seltenen Erden, auch als vierwertiges Ion aufzutreten. Dieses Verhalten zeigt sich beispielsweise bei der Betrachtung der Oxide der Seltenen Erden. Für die Elemente RE = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, sowie Y stellt das jeweilige Oxid RE_2O_3 , in welchem das jeweilige RE-Ion dreiwertig ist, das Oxid mit der höchsten Wertigkeit für das betrachtete RE-Ion dar. Anders verhalten sich hingegen die AE-Ionen. Für sie sind CeO_2 , Pr_6O_{11} und Tb_4O_7 die stabilsten Oxide [141]. In diesen Oxiden nimmt die mittlere Valenz der Kationen mit ihrem Ionenradius ab, ausgehend von Ce mit einer Valenz von +4 in CeO_2 über Pr mit einer mittleren Valenz von +3,8 in Pr_6O_{11} bis Tb mit einer mittleren Valenz von 3,5 in Tb_4O_7 . Entsprechendes beobachtet man bei den Halogeniden der Seltenen Erden. Nur für Ce, Pr und Tb sind vierwertige Verbindungen mit F, Cl und J bekannt. Alle anderen Seltenen Erden bilden nur Halogenide, in welchen sie maximal dreiwertig sind [141].

Die Möglichkeit von Ce, Pr und Tb vierwertige Ionen zu bilden, äußert sich auch in der Tatsache, daß sie mit Ba oder Sr stabile Perowskite wie beispielsweise BaTbO_3 , SrTbO_3 oder BaPrO_3 bilden können, was von sonst keiner anderen Seltenen Erde und Y bekannt ist. Letztere können nur zusammen mit anderen dreiwertigen Ionen stabile Perowskite bilden, wie es beispielsweise in LaAlO_3 , NdGaO_3 oder LuFeO_3 der Fall ist.

Welche Valenz die Ionen AE = Ce, Pr und Tb nun in $\text{Y}_{1-y}\text{AE}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ tatsächlich annehmen, ist umstritten, da die verschiedenen Untersuchungsmethoden zu unterschiedlichen Ergebnissen führen. Auch aus diesem Grund werden die physikalischen Ursachen für die beobachteten Effekte in $\text{Y}_{1-y}\text{AE}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ in der Literatur so kontrovers diskutiert. Dabei stellen sich drei Fragen:

1. Weshalb konnten $\text{TbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ und $\text{CeBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ bisher nicht hergestellt werden?
2. Weshalb führt ein steigender Gehalt von Ce zu einer Absenkung der Sprungtemperatur in $\text{Y}_{1-y}\text{Ce}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, während dieses für $\text{Y}_{1-y}\text{Tb}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ nicht beobachtet wird?
3. Weshalb sind die elektrischen Transporteigenschaften von $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ so extrem von der Probenherstellung abhängig?

Eine schlüssige Antwort gibt es bisher nicht, trotzdem soll für Pr und Tb der derzeitige Stand der Diskussion wiedergegeben werden.



Während spektroskopische Untersuchungen¹ wie XANES [142], Ramanstreuung [143] und EELS [144] darauf hindeuten, daß das Pr-Ion in $Y_{1-y}Pr_yBa_2Cu_3O_{7-x}$ dreiwertig ist, zeigen Untersuchungen der Suszeptibilität ein magnetisches Moment [145] wie es für vierwertiges Pr erwartet wird. Eine vierwertige Valenz wird auch von chemischen Untersuchungsmethoden unterstützt [146]. Eine Vermessung der Bindungslängen mit Neutronenstreuung [147] läßt wiederum auf eine Mischvalenz zwischen +3 und +4 des Pr-Ions in $PrBa_2Cu_3O_{7-x}$ schließen.

Von großen Interesse sind in diesem Zusammenhang Dotierungen des betrachteten Systems mit Ca. Neumeier et al. [148] und Andersson et al. [149] konnten anhand von Pulverproben zeigen, daß die Erhöhung der Konzentration von Ca im System $Y_{1-z-y}Pr_yCa_zBa_2Cu_3O_{7-x}$, bei konstanter Yttrium-Konzentration zu einer Erhöhung der Sprungtemperatur führt. So konnte gezeigt werden, daß $Y_{0,8}Pr_{0,2}Ba_2Cu_3O_{7-x}$ eine um 10 K niedrigere Sprungtemperatur zeigt als $Y_{0,8}Pr_{0,1}Ca_{0,1}Ba_2Cu_3O_{7-x}$. Eine mögliche Erklärung dieser Effekte geht von einer vierwertigen Valenz des Pr-Ions aus, die zunächst die Löcherkonzentration im System $Y_{1-y}Pr_yBa_2Cu_3O_{7-x}$ absenkt, und zu der deutlichen Verringerung der Sprungtemperatur führt, was in der Literatur als "hole filling" bezeichnet wird. Wird nun zweiwertiges Ca hinzugegeben, kann die Wirkung des Pr-Ions zumindest teilweise aufgehoben werden, indem die Löcherkonzentration im System $Y_{1-z-y}Pr_yCa_zBa_2Cu_3O_{7-x}$ durch das zweiwertige Ca-Ion wieder ansteigt. Diese Argumentationsweise setzt voraus, daß die Pr-, Y- und Ca-Ionen homogen auf die Y-Plätze in der betrachteten $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ -Struktur verteilt sind. Dieses wurde von Infante et al. [150] angezweifelt. Die beobachtete Erhöhung der Sprungtemperatur durch Zugabe von Ca könnte ihrer Meinung nach durch Bildung von Bereichen mit höherer Yttrium-Konzentration, bedingt durch Phasenseparation, vorgetäuscht sein. Diese besser leitenden Bereiche würden dann zu der beobachteten Erhöhung der Sprungtemperatur führen.

Norton et al. [151] gelang es, $Pr_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_{7-x}$ -Dünnschichten herzustellen. Dabei zeigte sich, daß eine Erhöhung der Ca-Gehalts tatsächlich mit einer Erhöhung der Sprungtemperatur einhergeht, und das Yttrium nicht für eine Supraleitung notwendig ist. Während die von ihnen hergestellten $Y_{0,5}Pr_{0,5}Ba_2Cu_3O_{7-x}$ nicht mehr supraleitend waren, konnten sie für $Pr_{0,5}Ca_{0,5}Ba_2Cu_3O_{7-x}$ eine Sprungtemperatur von 47 K nachweisen. Zur Erklärung dieses Effektes wird neben dem oben erwähnten "hole filling" eine weitere Ursache in der Literatur diskutiert. Verschiedene Gruppen, beispielsweise López-Morales et al. [152] und Goodman et al. [153] gehen von einer starken Hybridisierung des 4f-Orbitals von Pr mit dem 2p-Orbital des Sauerstoffs in den CuO_2 -Ebenen aus, wodurch die Löcher in den CuO_2 -Ebene an den Pr-Ionen stärker lokalisiert sind. Hierdurch wird ein Teil der Löcher unbeweglich, gleichzeitig liegt aber eine dreiwertige Valenz des Pr-Ions vor, da dieses keine weiteren Elektronen abgegeben hat, in der Literatur wird das als "localisation" bezeichnet.

Die Entdeckung der Supraleitung in $PrBa_2Cu_3O_{7-x}$ durch Blackstead et al. [26] und Zou et al. [27] zeigt deutlich, daß das elektrische Leitfähigkeitsverhalten dieser Verbindung maßgeblich von der Probenherstellung abhängt. Aufgrund ähnlicher

¹ XANES ist die Abkürzung von "X-ray Absorption Near Edge Structure". Bei diesem spektroskopischen Verfahren wird mit einem Röntgenabsorptionsspektrometer die Feinstruktur der Röntgenabsorptionskante einer bestimmten Atomsorte des Probenmaterials untersucht.

EELS ist die Abkürzung von "Electron Energie Loss Spectroscopy".

Ionenradien von Pr und Ba wird vermutet, daß in diesem Material Pr-Ionen und Ba-Ionen häufig die Plätze in der $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Struktur tauschen. Die Pr-Ionen finden auf den Ba-Plätzen in der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Struktur eine andere Sauerstoffumgebung vor als auf ihren regulären Gitterplätzen, wodurch sich ihr elektronischer Zustand und damit die Dotierung in den CuO_2 -Ebenen ändern könnte [154].



Für die Valenz des Tb-Ions in der Verbindung $\text{Y}_{1-y}\text{Tb}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ gibt es in der Literatur unterschiedliche Angaben. Staub et al. [155] haben anhand von Messungen der magnetischen Suszeptibilität und XANES-Messungen (Röntgenabsorptionsspektroskopie) an $\text{Y}_{0,9}\text{Tb}_{0,1}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Pulverproben keinerlei Hinweise auf eine vierwertige Valenz des Tb-Ions gefunden, alle Ergebnisse stehen mit Tb^{+3} im Einklang. Unterstützt wird dieses durch Untersuchungen an der isostrukturellen Verbindung $\text{Lu}_{0,5}\text{Tb}_{0,5}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ von Pinto et al. [156] Sie konnten in ihren Pulverproben durch XPS-Untersuchungen (X-Ray Photoemission Spectroscopy) keine vierwertige Valenz des Tb-Ions nachweisen. Vergleichsmessungen an BaTbO_3 und Tb_4O_7 zeigten, daß die Tb-Ionen in BaTbO_3 vierwertig sind, und in Tb_4O_7 eine mittlere Valenz von 3,5 haben.

Dem gegenüber stehen Untersuchungen der Valenz und der elektronischen Wärmekapazität an $\text{Y}_{0,7}\text{Tb}_{0,3}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Pulverproben und Einkristallen, die Cao et al. [157,158] durchgeführt haben. Die Meßergebnisse stehen im Widerspruch zu dreiwertigen Tb-Ionen und lassen sich durch vierwertige Tb-Ionen gut erklären.

Eine endgültige Beantwortung der drei am Anfang dieses Abschnittes gestellten Fragen kann also zur Zeit nicht gegeben werden. Letztendlich bleibt aber die Tatsache, daß Tb im Gegensatz zu Ce und Pr keine schädigende Wirkung auf die supraleitenden Eigenschaften von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ hat.

7.2. Herstellung von BaTbO₃-Dünnschichten

7.2.1. Das BaTbO₃-Target

Für die Herstellung der BaTbO₃-Dünnschichten [159] wurde ein stöchiometrisches Target der Firma Hitec [60] verwendet. In einer chemischen Analyse [160] des gelben Targetpulvers wurde neben BaTbO₃ keine weitere Verbindung beobachtet, folglich war das Target nahezu frei von Fremdphasen. Das Target wurde entsprechend den Darstellungen im *Kapitel 3* auf einem Targethalter geklebt.

7.2.2. Schichtherstellung

Zur Untersuchung des Wachstums von BaTbO₃, dessen Gitterkonstante 4,28 Å beträgt, wurden zunächst MgO-Substrate verwendet, da dieses Material mit einer Gitterkonstanten von 4,18 Å gegenüber beispielsweise LaAlO₃ und SrTiO₃ eine geringere Gitterfehlpassung zu BaTbO₃ besitzt. Im untersuchten Bereich der Heizertemperatur T_H zwischen 550°C und 920°C konnte ein epitaktisches Schichtwachstum von BaTbO₃ beobachtet werden. Da BaTbO₃ als nichtsupraleitende Schicht in heteroepitaktischen Schichtsystemen mit YBa₂Cu₃O_{7-x} eingesetzt werden sollte, wurden danach für eine weitere Optimierung nur noch SrTiO₃-Substrate verwendet, dessen Gitterfehlpassung zu BaTbO₃ ähnlich groß ist, wie die Gitterfehlpassung zwischen YBa₂Cu₃O_{7-x} und BaTbO₃. Abb. 48 zeigt ein Röntgendiffraktogramm einer etwa 120 nm dicken BaTbO₃-Schicht auf einem SrTiO₃-Substrat. Es sind deutlich der (100)- und (200)-Reflex von BaTbO₃ zu erkennen. Im gemessenen Bereich des 2θ -Winkels von 5° bis 60° wurden keine weiteren Reflexe beobachtet, die auf Fremdphasen hindeuten. Aus der Position der beiden Reflexe von BaTbO₃ ergibt sich eine Gitterkonstante von 4,29 Å, was gut mit dem Literaturwert von 4,28 Å übereinstimmt.

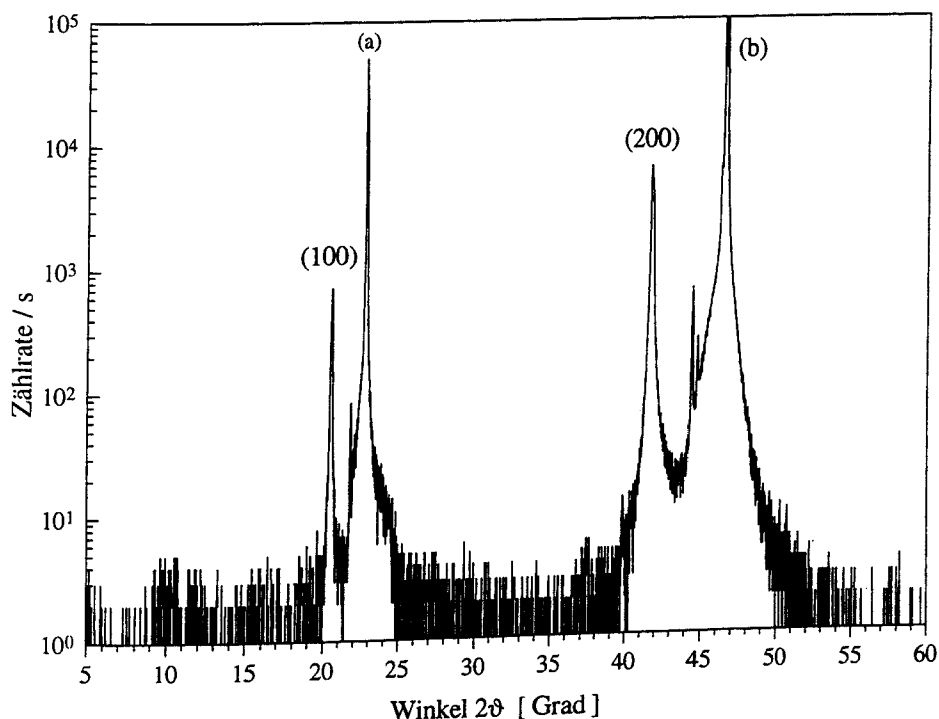


Abb. 48 $\theta/2\theta$ -Messung einer BaTbO₃-Schicht auf einem SrTiO₃-Substrat. Es sind deutlich der (100)- und der (200)-Reflex von BaTbO₃ zu erkennen.

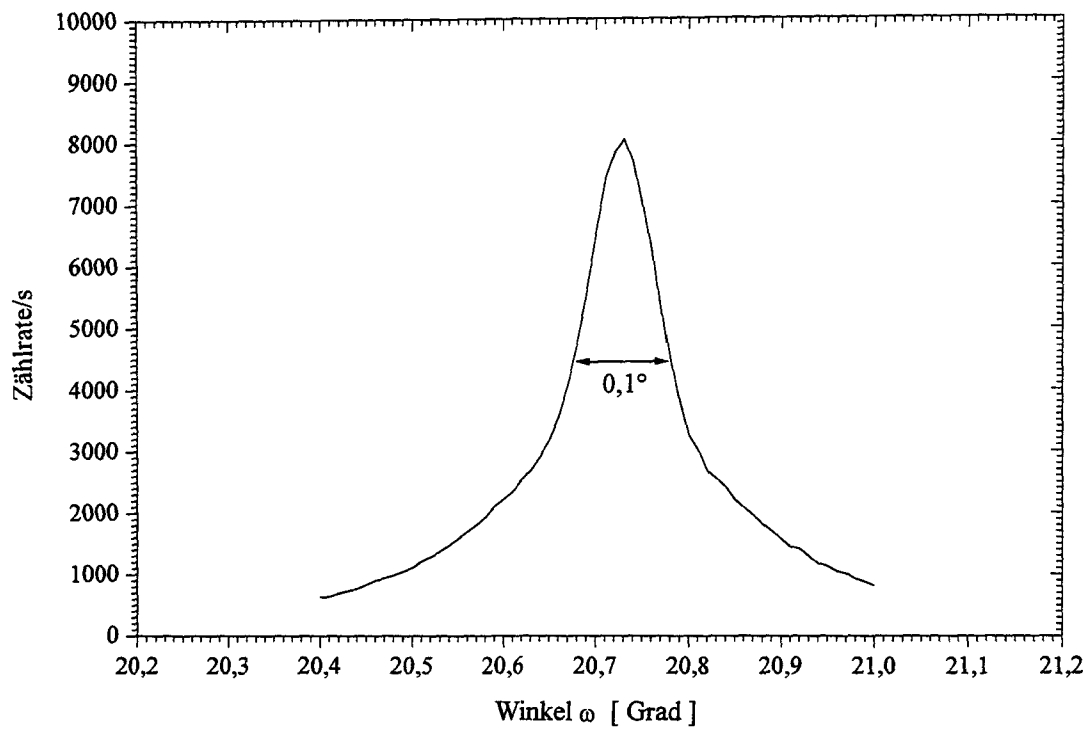


Abb. 49 Rocking-Kurve eines (200)-Reflexes von BaTbO₃. Die Halbwertsbreite der Rocking-Kurve beträgt 0,1°.

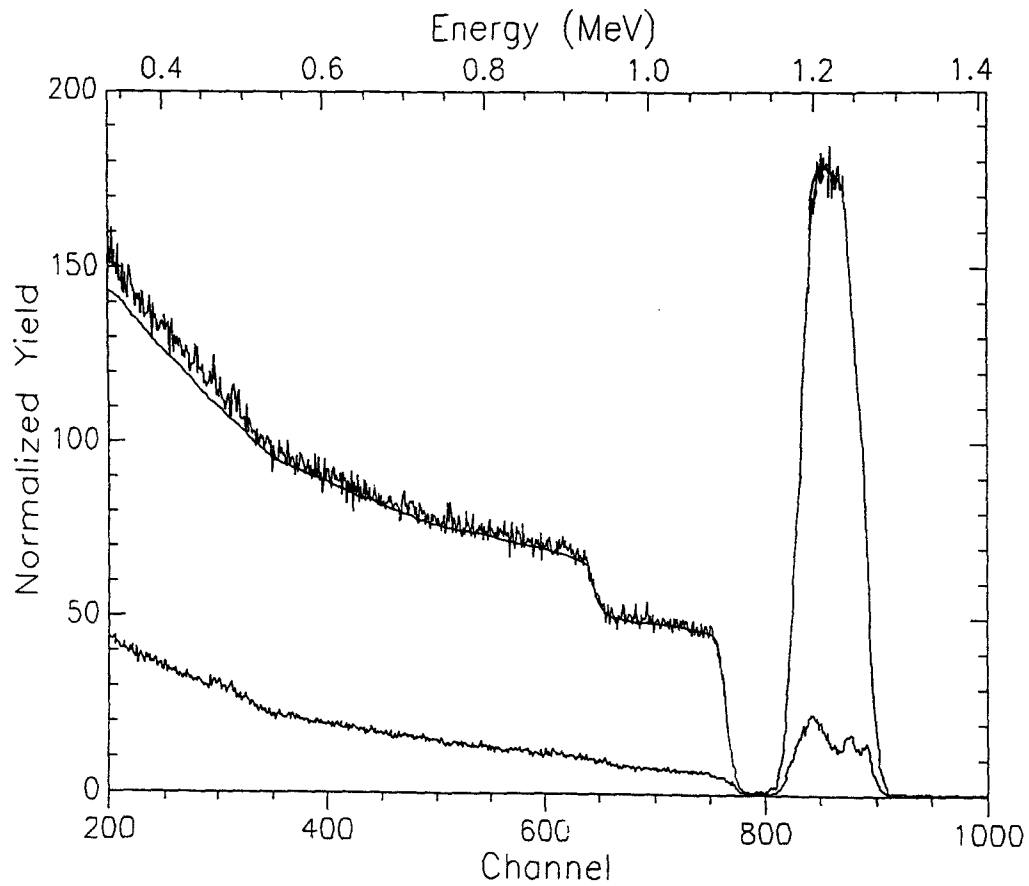


Abb. 50 RBS- und Channeling-Spektrum einer BaTbO₃-Dünnschicht auf einem SrTiO₃-Substrat.

Die Halbwertsbreite der Rocking-Kurve, dargelegt in Abb. 49, betrug auf SrTiO_3 bei einer Heizertemperatur von 650°C nur $\Delta\omega = 0,1^\circ$, was auf eine geringe Winkerverkippung der Netzebenen schließen läßt. Das Ergebnis der RBS-/Channeling Untersuchung ist in Abb. 50 gezeigt. Aufgrund des Übereinanderliegens von Meßkurve und Simulation (durchgezogene Linie) kann auf das richtige Kationenverhältnis geschlossen werden. Die Channeling-Messung ergab ein Minimum-Yield-Wert von 15 %. Höhere Wachstumstemperaturen führten zu einer schlechteren Epitaxie.

Die genannten Werte auf SrTiO_3 waren nur etwas schlechter als die entsprechenden Werte für die Herstellung von BaTbO_3 auf MgO , für das bei einer Heizertemperatur von $T_H = 650^\circ\text{C}$ eine Halbwertsbreite von $\Delta\omega = 0,07^\circ$ und ein Minimum-Yield von 7 % erzielt wurde.

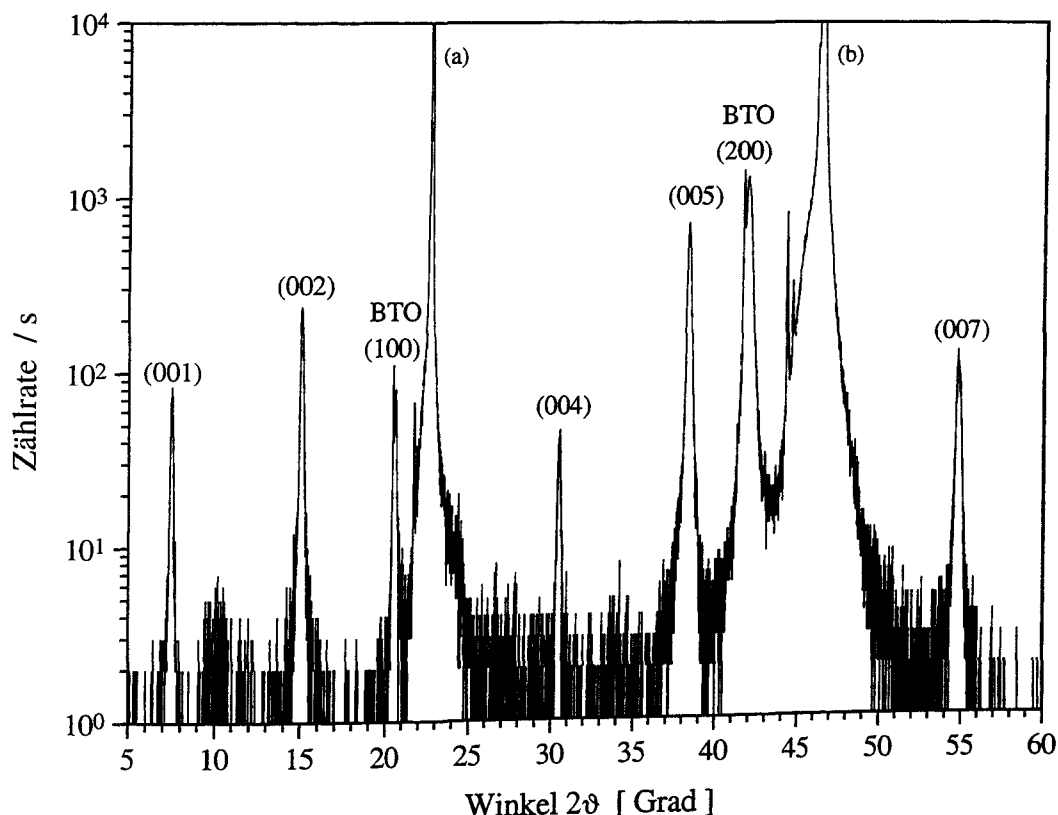


Abb. 51 $\vartheta/2\vartheta$ -Messung einer Dreifachschicht bestehend aus zwei $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Schichten zwischen denen eine BaTbO_3 -Schicht deponiert wurde.

7.2.3. Herstellung von Schichtsystemen aus BaTbO_3 , $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ und $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$
 Vielfachschichten bestehend aus BaTbO_3 und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ wurden *in situ*, d. h. ohne zwischenzeitliches Öffnen der Beschichtungsanlage hergestellt. Die verwendeten Heizertemperaturen lagen für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ bei $T_H = 650^\circ\text{C}$ oder $T_H = 920^\circ\text{C}$ und werden bei den einzelnen Ergebnissen stets angegeben. Da $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ und BaTbO_3 werden bei den einzelnen Ergebnissen stets angegeben, konnten Schichtsysteme aus nicht in einer Beschichtungsanlage zur Verfügung standen, konnten Schichtsysteme aus BaTbO_3 und $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ nicht *in situ* hergestellt werden. Der Transfer von der einen Anlage zur anderen Anlage dauerte maximal 1 Minute.

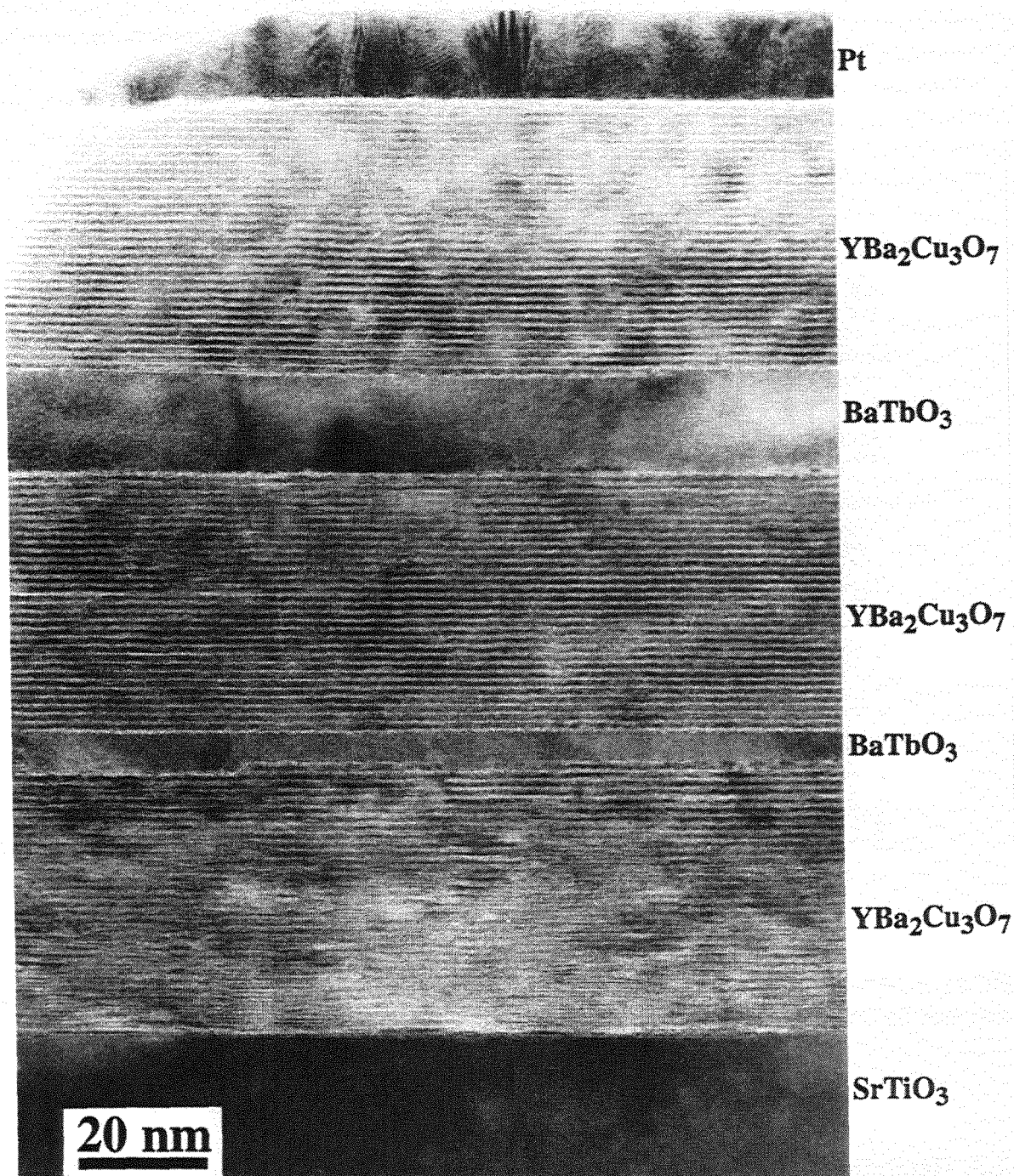


Abb. 52 Transmissionselektronenspektroskopie-Aufnahme eines Schichtsystems bestehend aus zwei BaTbO_3 -Schichten und drei $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Schichten

7.2.4. Strukturuntersuchung der heteroepitaktischen Schichtsysteme

Abb. 51 zeigt ein Röntgendiffraktogramm einer Dreifachschicht bestehend aus zwei 100 nm dicken $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Schichten, zwischen denen eine 60 nm dicke BaTbO_3 -Schicht deponiert wurde, als Substrat ist SrTiO_3 verwendet worden. Es sind deutlich die (00l)-Reflexe von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ und der (100)- und (200)-Reflex von BaTbO_3 zu erkennen. Die Halbwertsbreite der entsprechenden Rocking-Kurven betrug $\Delta\omega = 0,3^\circ$ für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ und $\Delta\omega = 0,15^\circ$ für BaTbO_3 . Folglich können beide Materialien nebeneinander existieren. Eine gravierende chemische Reaktion kann aufgrund der schmalen Halbwertsbreiten der Rocking-Kurven weitgehend ausgeschlossen werden. Wie jedoch die Grenzfläche zwischen den Materialien beschaffen ist, kann aus diesen Röntgenuntersuchungen nicht hervorgehen. Die Untersuchung der Grenzfläche zwischen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ und BaTbO_3 wurde mit Transmissionselektronenmikroskopie durchgeführt.

7.2.5. Untersuchung der Grenzflächen zwischen BaTbO_3 und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

Für die Untersuchung der Grenzfläche zwischen BaTbO_3 und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ [161] mittels Transmissionselektronenmikroskopie wurde eine Multilagenschicht bestehend aus 5 Einzelschichten hergestellt. Alle Schichten, also insbesondere die BaTbO_3 -Schichten, wurden bei einer Heizertemperatur von $T_H = 920^\circ\text{C}$ deponiert. Wie in der Übersichtsaufnahme in Abb. 52 zu erkennen ist, sind alle Schichten epitaktisch aufgewachsen, wobei das $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ nur c-Achsen-orientiert und das BaTbO_3 nur [100]-orientiert, bei pseudokubischer Indizierung der Kristallstruktur, gewachsen ist. Die $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Schichten sind etwa 40-50 nm dick. Die dazwischenliegenden BaTbO_3 -Schichten mit Schichtdicken von etwa 12 nm bzw. 4-5 nm sind an ihrem deutlichen Kontrast zu erkennen. Ihre Dicken variieren lateral nur wenig. Auf der untersuchten Probenlänge von 1-2 μm konnte keine Unterbrechung der Isolatorschichten beobachtet werden. Die Schichtstruktur in Abb. 52 wird durch eine Platin-Schicht abgeschlossen.

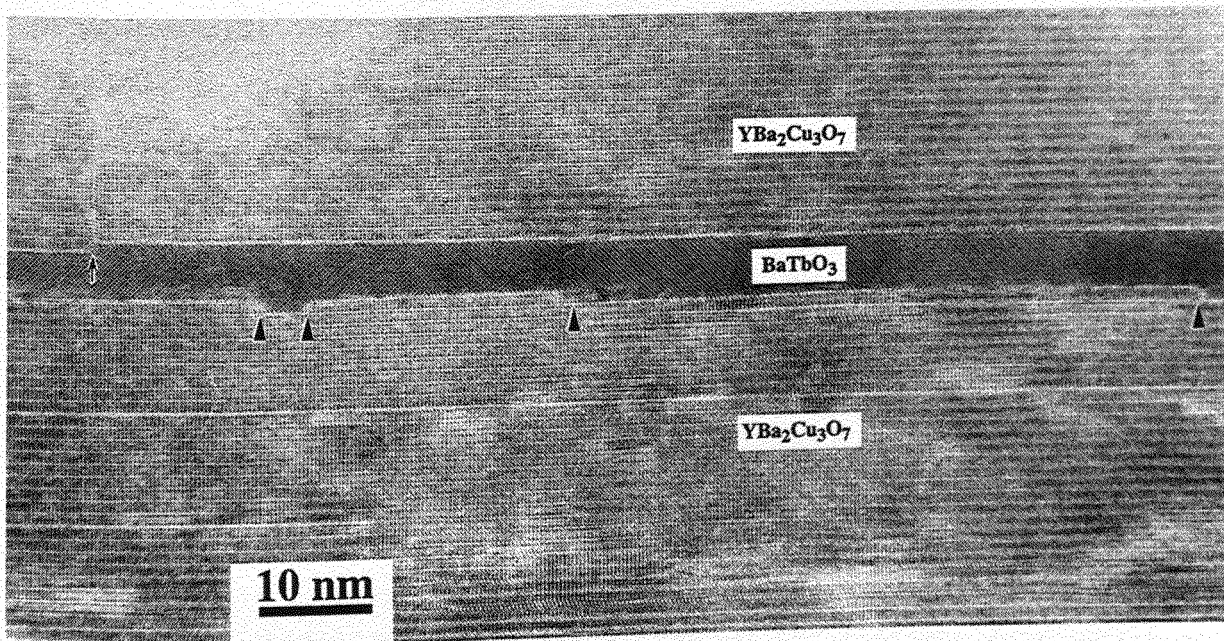


Abb. 53 Die Stufen in der unteren $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Schicht, durch Pfeile markiert, werden von der oberen aufwachsenden BaTbO_3 ausgeglichen.

An den Grenzflächen wurden keine Fremdphasen und keine fehlorientierten Bereiche, insbesondere kein a-Achsen-Wachstum und keine um 45° in der Schichtebene verdrehten Bereiche in der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Schicht beobachtet. Aufgrund der mit 10 % großen Gitterfehlpassung von BaTbO_3 zu $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, war zu vermuten, daß wie bei MgO [182] mit ähnlich großer Gitterfehlpassung auch Großwinkelkorngrenzen, entstanden durch um 45° in der Schichtebene verdrehte Bereiche, und starke Verzerrungen des Gitters in der Nähe eines sehr dichten Vernetzungswerkes auftreten könnten. Dieses wurde jedoch nicht beobachtet. Auch waren die Schichten trotz der großen Gitterfehlpassung frei von Ribildung und ausgedehnten Fehlpassungsversetzungen. Es zeigte sich weiter, siehe auch Abb. 54, daß weder in den BaTbO_3 - noch in den $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Schichten, schon weniger als etwa 1 nm von der Grenzfläche entfernt, merkliche Gitterverzerrungen auftraten.

Ähnlich wie SrTiO_3 kann auch BaTbO_3 Unregelmäßigkeiten einer $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Oberfläche ausgleichen. Wird BaTbO_3 auf eine $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Oberfläche, welche Stufen enthält, aufgewachsen, überdeckt es diese und bildet nach wenigen nm Dicke eine glatte Oberfläche, auf welcher dann $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ c-Achsen-orientiert aufwächst. Diese sogenannte planarisierende Wirkung kann unmittelbar in Abb. 53 beobachtet werden, in welcher Stufen in der unteren $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Schicht, deren Höhe eine Einheitszelle beträgt, durch Pfeile markiert sind. Die obere $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Schicht zeigt insbesondere an den Stellen, wo die untere $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Schicht Stufen hat, keine Stufen auf. Vermutlich weisen niedrig induzierte Flächen der BaTbO_3 -Gitterstruktur eine geringe Oberflächenenergie auf und stellen daher bevorzugte Grenzflächen dar.

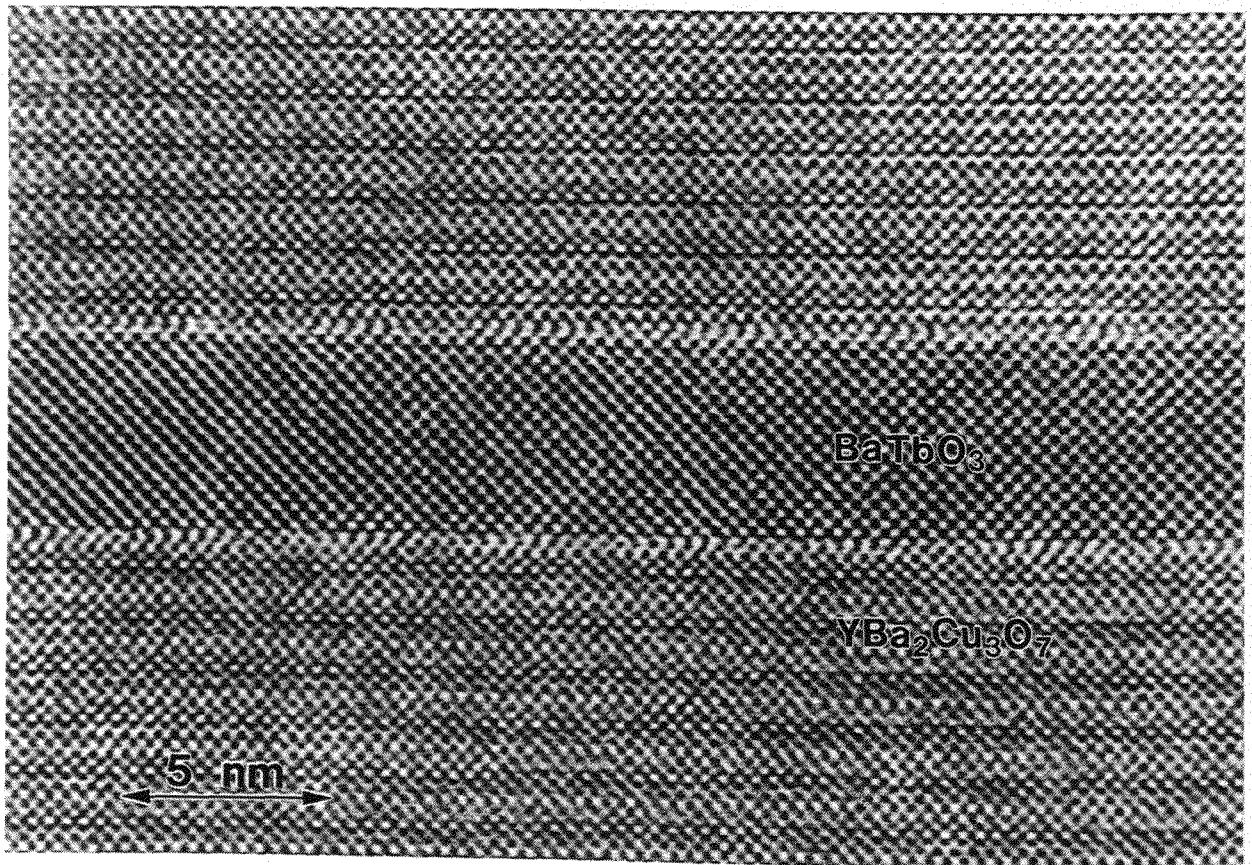


Abb. 54 Hochauflösende elektronenmikroskopische Aufnahme der Grenzfläche vom Typ 1. Die atomar scharfe Doppellage zwischen BaTbO_3 und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ist deutlich erkennbar.

In Abb. 54 ist der Grenzflächenbereich der beiden Materialien vergrößert dargestellt. Zwischen der BaTbO_3 -Schicht und einer $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Schicht befindet sich an beiden Grenzflächen eine etwa 1 nm dicke Zwischenschicht, in der die Atomabstände variabel sind. Dadurch können Spannungen durch die Gitterfehlpassung der beiden Materialien nahezu lokal an der Grenzfläche abgebaut werden. Entlang der $[100]$ -Richtung konnten keine Fehlpassungsversetzungen beobachtet werden. Anders verhält es sich jedoch in $[110]$ -Richtung, wie in Abb. 55 dargestellt ist. Dort erkennt man innerhalb der atomar scharfen Doppelage zwischen beiden Materialien lokale Bereiche mit schwachem Kontrast. Sie haben etwa einen Abstand von 2,9 nm und deuten auf Fehlpassungsversetzungen hin. In der jeweiligen Umgebung dieser Bereiche konnten aber weder in der BaTbO_3 - noch in der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Schicht Gitterverzerrungen beobachtet werden. Zwischen den Stellen mit schwachem Kontrast kann in der Mitte eine Verschiebung der Atomlagen um $a/4[\bar{1}10]$ beobachtet werden. Computer-Simulationen der elektronenmikroskopischen Aufnahmen lassen den Schluß zu, daß die atomar scharfe Doppelage aus der CuO -Kettenebene von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ und der TbO_2 -Ebene von BaTbO_3 besteht [161]. Diese Grenzfläche soll im folgenden als Typ 1 bezeichnet werden.

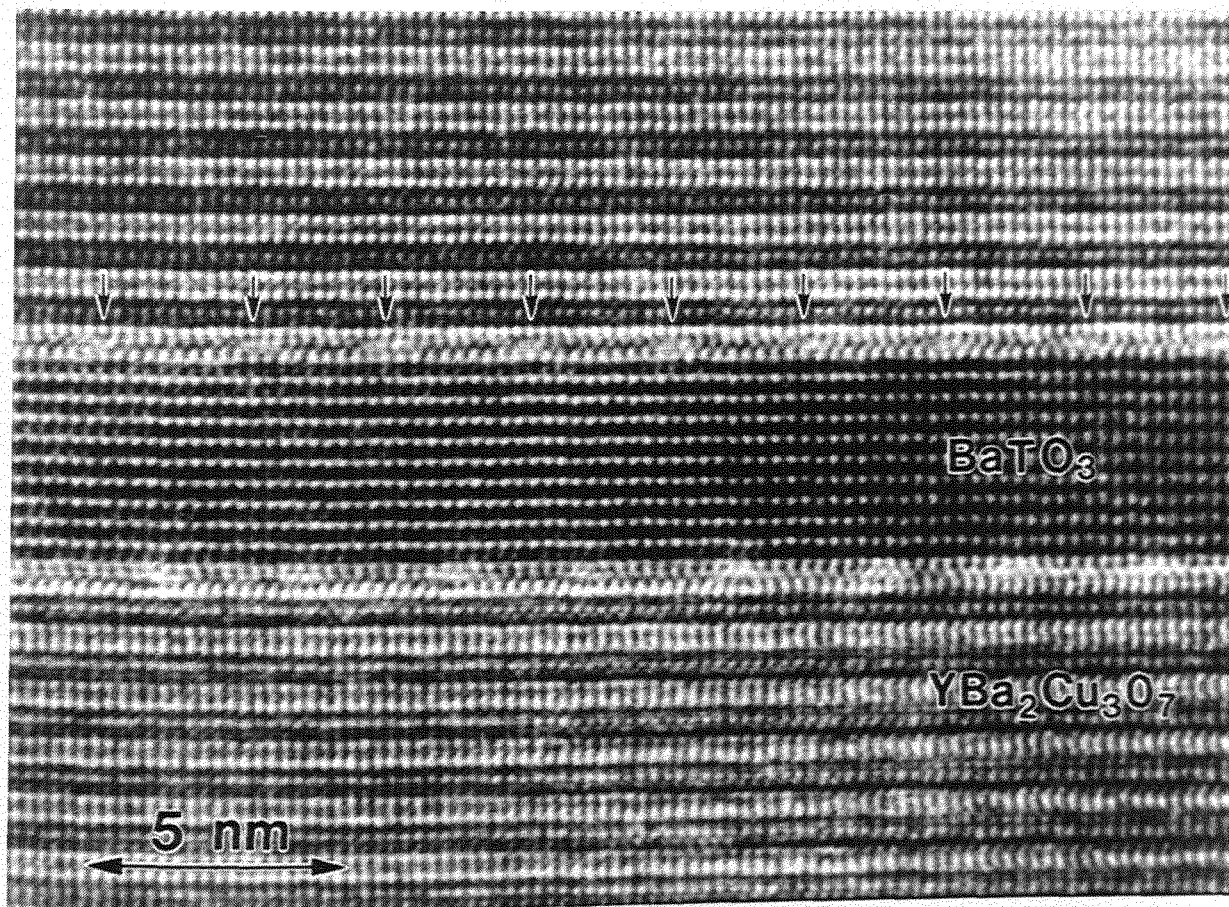


Abb. 55 Hochauflösende TEM-Aufnahme der Grenzfläche vom Typ 1. Die Pfeile markieren mögliche Fehlpassungsversetzungen.

Abb. 56 zeigt die Grenzfläche zwischen BaTbO_3 und $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, wobei das BaTbO_3 nicht wie zuvor bei 920°C , sondern bei einer Heizertemperatur von $T_H = 650^\circ\text{C}$ aufgewachsen worden ist, also bei derjenigen Heizertemperatur bei der die Channeling- und Röntgenuntersuchungen die besseren Werte für das epitaktische Wachstum von BaTbO_3 zum Ergebnis hatten. Etwa in der Mitte der TEM-Aufnahme in Abb. 56 ist eine Stufe von der Höhe zweier Einheitszellen im $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ zu erkennen. Links von dieser Stufe wird die Grenzfläche vom Typ 1 beobachtet, rechts der Stufe sind hingegen lokalisierte Fehlpassungsversetzungen im lateralen Abstand von $4,5\text{ nm}$ an der Grenzfläche beider Materialien vorhanden, welche durch Pfeile markiert sind. Diese als Typ 2 bezeichnete Grenzfläche wurde auch zwischen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ und BaTbO_3 beobachtet. Die beobachteten Versetzungen, in Abb. 56 durch Pfeile markiert, sind durch einen Burgers-Vektor von $a\langle 010 \rangle$ charakterisiert. Zusammen mit dem Abstand der Versetzungen ergibt sich daraus eine theoretische Gitterfehlpassung zwischen beiden Materialien von 10% , was gut mit den Kristalldaten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ und BaTbO_3 übereinstimmt. Weitere Untersuchungen dieser Grenzfläche ergaben, daß sie anders als die Grenzfläche vom Typ 1 nicht aus TbO_2 - und CuO -Kettenebene gebildet wird, sondern aus einer BaO -Ebene und einer TbO_2 -Ebene vom BaTbO_3 . Nur so läßt sich nämlich die Verschiebung um eine halbe Perowskit-Einheitszelle an der Stufe in der Bildmitte von Abb. 56 erklären, die sich aus einem Burgers-Umlauf ergibt.

Dieser zweite Grenzflächentyp zeigt also keine atomar scharfe Doppellage, sondern äquidistante, lokalisierte Fehlpassungsversetzungen, in deren Umgebung die Kristallgitter verzerrt sind. Die Grenzfläche vom Typ 2 weist damit eine stärkere Störung der Mikrostruktur an der Grenzfläche auf, als es beim Typ 1 der Fall ist. Die Gitterverzerrungen reichen vertikal, also senkrecht zur Grenzfläche ein bis zwei Einheitszellen in das $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ hinein.

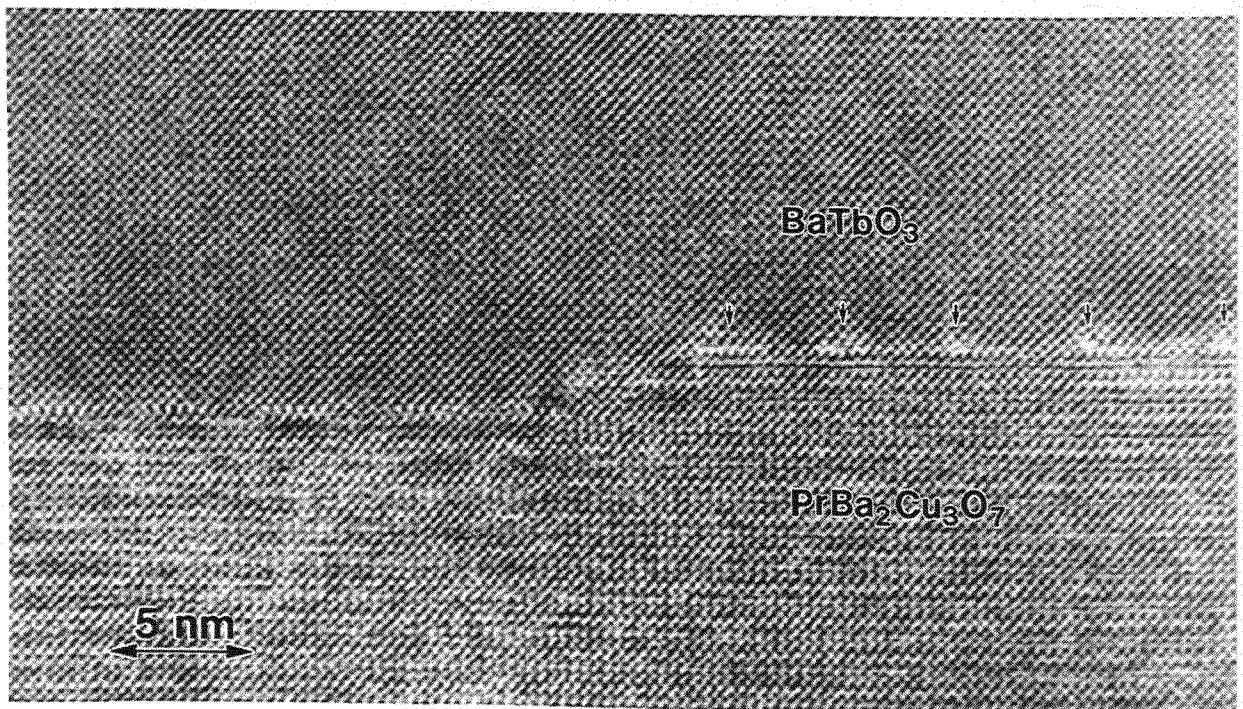


Abb. 56 Die Fehlpassungsversetzungen der Grenzfläche vom Typ 2 sind durch Pfeile gekennzeichnet.

Strukturmodell für die Grenzfläche vom Typ 1

In den elektronenmikroskopischen Aufnahmen der Grenzfläche vom Typ 1 wurde beobachtet, daß die Gitterfehlpassung zwischen BaTbO_3 und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ innerhalb einer dünnen Grenzschrift abgebaut wird, welche aus einer CuO-Ebene und einer TbO_2 -Ebene besteht. In Abb. 57 sind schematisch die Positionen der Atome einer CuO-Ebene und einer benachbarten TbO_2 -Ebene dargestellt, ohne daß eine Verschiebung der Atome stattgefunden hat. Man findet in dieser Darstellung Bereiche, in denen Ionen mit gleichnamigen Ladungen unmittelbar aufeinander treffen. Aufgrund der Coulomb-Abstoßung zwischen Ionen mit gleichnamiger Ladung weisen diese Bereiche eine höhere Energie als andere Bereiche auf. Damit in diesen Bereichen die Energie abgesenkt werden kann, ist eine Verschiebung der Atome zu erwarten.

In den elektronenmikroskopischen Untersuchungen der Grenzfläche vom Typ 1, Abb. 55, wurde beobachtet, daß die Kationen einer Ebene in der Doppellage die Tendenz haben, Positionen einzunehmen, in denen sie gegenüber den Kationen der anderen Ebene um $a/4[\bar{1}10]$ verschoben sind. Da die $[110]$ - und $[\bar{1}10]$ -Richtung in den jeweiligen Kristallstrukturen von BaTbO_3 und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ gleichwertig sind, kann die beobachtete Verschiebung um $a/4[\bar{1}10]$ als Projektion einer Verschiebung um $a/2[100]$ oder $a/2[010]$ aufgefaßt werden. Daraus ergibt sich, daß die Cu-Ionen bevorzugt Positionen annehmen, in denen sie unmittelbar den Sauerstoffionen der TbO_2 -Ebene gegenüber stehen. Diese Positionen sind durch Pfeile in Abb. 57 markiert. Allerdings wurde die beobachtete Verschiebung um $a/4[\bar{1}10]$ nur in der Mitte zwischen den Stellen mit schwachem Kontrast beobachtet, was bedeutet, daß in den übrigen Bereichen die Verschiebung der Atome um $a/4[\bar{1}10]$ durch die benachbarte BaO-Ebene verhindert wurde. In diesen Bereichen liegen die Cu-Ionen der CuO-Ebene der Doppellage daher zwischen der Position, die durch die Gleichgewichtslage in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ gegeben ist, und der Position, in welcher sie auf Sauerstoffatome der TbO_2 -Ebene treffen.

Basierend auf diesen Überlegungen wird das Strukturmodell in Abb. 58 vorgeschlagen [161]. Da für dieses Modell nur die Relativposition zwischen den Tb- und den Cu-Ionen entscheidend ist, wurde in diesem Modell nur eine Relaxation der Cu-Ionen betrachtet. An den Ecken und im Zentrum werden Cu-Fehlstellen eingebaut, damit die übrigen Cu-Ionen Positionen in der Nähe der Sauerstoffatome der TbO_2 -Ebene annehmen können. Die Sauerstoffionen der CuO-Ebene sind so umverteilt, daß man sowohl die oktaedrische Sauerstoffordnung der Tb-Ionen erhält, als auch die Sauerstoffketten der CuO-Ebene.

In dem Strukturmodell der Abb. 58 ergibt sich eine Art von Domänenstruktur, in welcher Domänen mit relaxierten Cu-Ionen durch "Grenzen" getrennt sind, welche entlang der Diagonalen in Abb. 58 verlaufen. Entlang dieser Grenzen liegen die Cu-Ionen flächenzentriert in einem Rechteck (gestrichelte Linie in Abb. 58), dessen Ecken von benachbarten Cu-Ionen besetzt sind. Dieses Strukturmodell führt zu Fehlpassungsversetzungen entlang der Domänengrenzen, also in der $[110]$ - und $[\bar{1}10]$ -Richtung. Die Positionen dieser Versetzungen stimmt mit der Lage der Orte mit schwachen Kontrast in Abb. 55 überein. Es ist daher wahrscheinlich, daß die durch den schwachen Kontrast dargestellten Defekte in Abb. 55 Versetzungen darstellen.

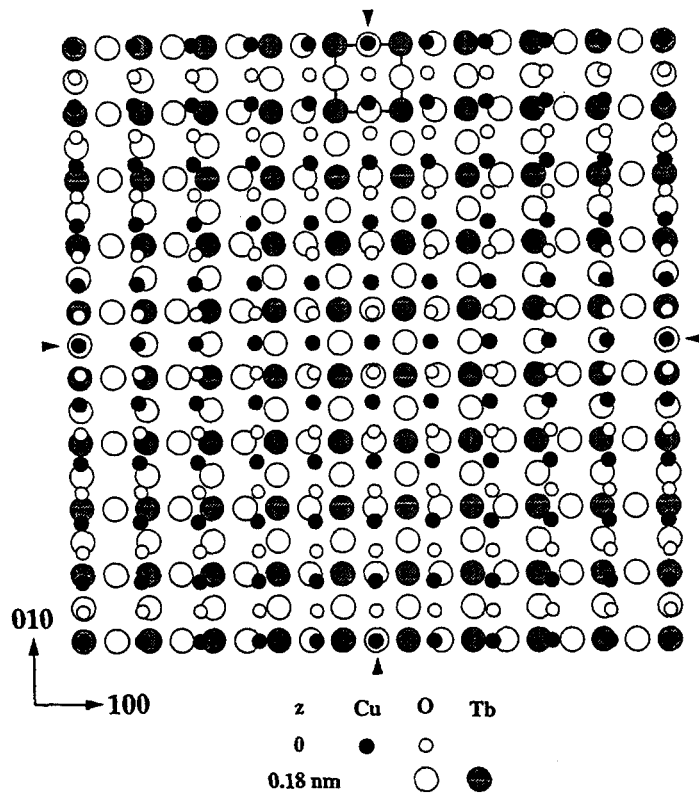


Abb. 57 Schematische Darstellung der Positionen der Atome in der aus einer CuO-Ebene und einer TbO₂-Ebene bestehenden Doppellage. Die Atome sind aus ihren jeweiligen Positionen die sie in BaTbO₃ bzw. YBa₂Cu₃O_{7-x} einnehmen nicht verschoben.

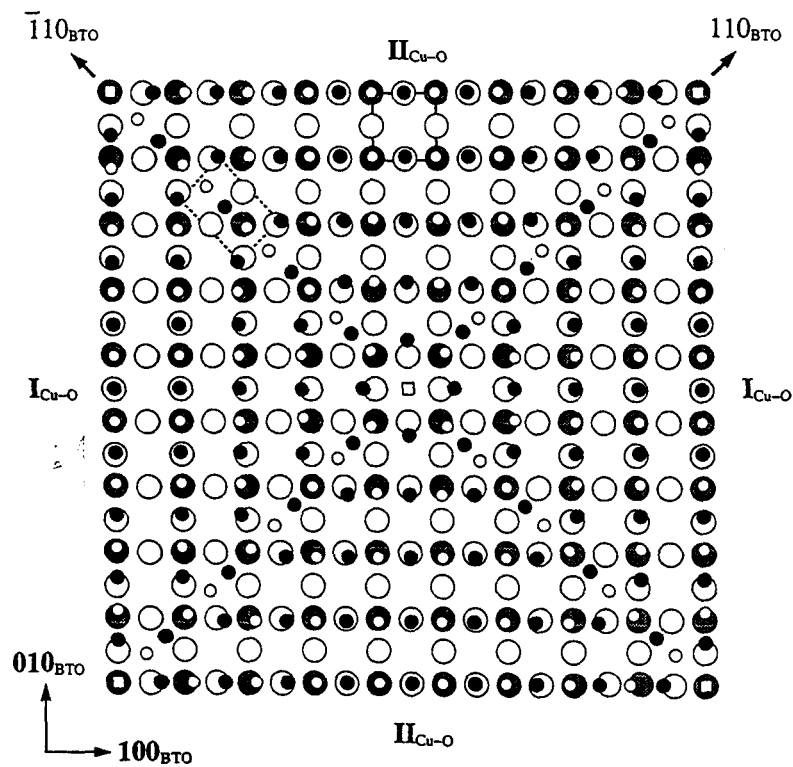


Abb. 58 Strukturmodell für die Grenzfläche vom Typ 1. Die schematische Darstellung zeigt die relaxierten Positionen der Atome in der Doppellage.

7.3. Untersuchung der elektrischen Transporteigenschaften von BaTbO₃-Schichten

Eine Untersuchung der elektrischen Transporteigenschaften von BaTbO₃ ist in der Literatur nicht bekannt. Im folgenden wird die Untersuchung des spezifischen Widerstands und der elektrischen Durchbruchfeldstärke an epitaktischen BaTbO₃-Dünnschichten geschildert. Die Tatsache, daß BaTbO₃ nicht wie das halbleitende La₂CuO_{4+δ} mit Gleichstrom, sondern nur mit Hochfrequenz gesputtert werden konnte, deutet auf einen hohen spezifischen Widerstand von BaTbO₃ hin.

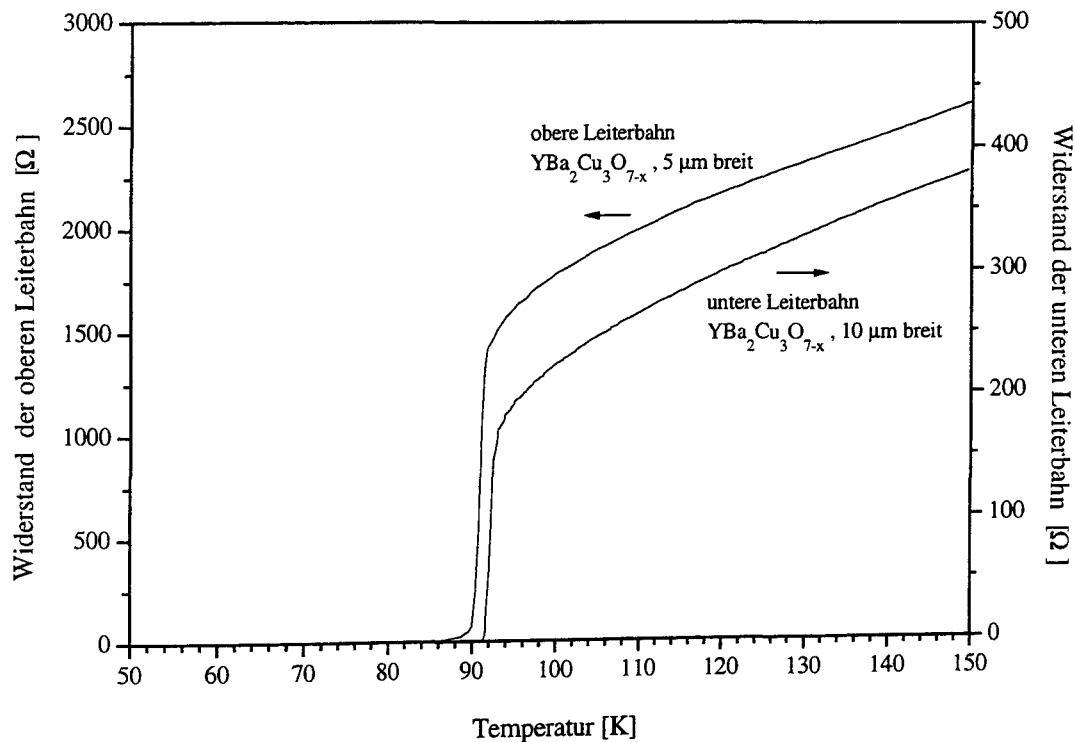


Abb. 59 Widerstandsverhalten einer unteren und der oberen Leiterbahn aus YBa₂Cu₃O_{7-x} in Leiterbahnüberkreuzungen.

7.3.1. Herstellung der Leiterbahnüberkreuzungen

Zur Untersuchung des spezifischen Widerstands wurden *Leiterbahnüberkreuzungen* hergestellt. Diese Strukturen bestehen im wesentlichen aus zwei senkrecht zu einander verlaufenden Leiterbahnen, die durch eine Isolationsschicht getrennt sind. Die Breite der verlaufenden Leiterbahnen sei durch w gegeben. Wird zwischen der oberen und unteren Leiterbahn eine Spannung angelegt, fließt bei einem endlichen Widerstand der Isolation ein Strom von der einen Leiterbahn durch die Isolation in die andere Leiterbahn. Aus dem Verhältnis zwischen Spannung und Strom kann nach dem *Ohmschen Gesetz* der Widerstand R der Isolationsschicht bestimmt werden. Der spezifische Widerstand ρ des Isolationsmaterials ergibt sich dann unmittelbar aus $\rho = R(A/d)$. Hierbei ist die Fläche A durch den Kreuzungsbereich beider Leiterbahnen gegeben, d gibt die Dicke der Isolation an. Da die Leiterbahnen senkrecht zu einander verlaufen, gilt $A = w^2$.

Die Leiterbahnen der in dieser Arbeit verwendeten Leiterbahnüberkreuzungen waren aus $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, die Isolation aus BaTbO_3 gefertigt. Die Leiterbahnüberkreuzungen sind wie folgt hergestellt worden: nach der Deposition von 100 nm $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ erfolgte der erste Strukturierungsschritt, bei dem die untere Leiterbahn aus der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Schicht mittels dem im *Kapitel 3* geschilderten naßchemischen Ätzverfahren in einer Brom-Ethanol-Lösung herausgeätzt wurde. Anschließend erfolgte die Deposition einer 100 nm dicken BaTbO_3 -Schicht, also der Isolationsschicht, bei einer Heizertemperatur von $T_H = 650^\circ\text{C}$. Auf dieser Schicht wurde dann eine weitere 100 nm dicke $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Schicht aufgetragen. Im zweiten Strukturierungsschritt wurde mit Ionenstrahlätzen die obere Leiterbahn aus der zweiten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Schicht herausgeätzt. Im Bereich der Kreuzung der beiden $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Leiterbahnen erhält man so ein aus drei Einzelschichten bestehendes Schichtpaket, von denen die obere und untere Schicht aus $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, die mittlere aus BaTbO_3 besteht.

Der Strukturierungsprozeß war so ausgelegt, daß auf einem $10 \times 10 \text{ mm}^2$ großen Substrat drei Leiterbahnüberkreuzungen angeordnet waren, deren Fläche $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ und $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ betrug. Die entsprechenden Leiterbahnen hatten demnach in den Kreuzungsbereichen eine Breite von $5 \mu\text{m}$, $10 \mu\text{m}$ und $20 \mu\text{m}$. Insgesamt waren hierfür vier Leiterbahnen notwendig, von denen eine als gemeinsame obere Leiterbahn für alle drei Leiterbahnüberkreuzungen verwendet worden ist. Jede Leiterbahn hatte vier elektrische Anschlüsse, so daß deren Widerstand und der jeweilige kritische Strom in einer Vierpunktmessung bestimmt werden konnten.

7.3.2. Transporteigenschaften der Leiterbahnen

Für die untere $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Leiterbahnen, die chemisch geätzt worden sind, lag die Sprungtemperatur bei über 90 K, wie in Abb. 59 für die $10 \mu\text{m}$ breite Leiterbahn dargestellt ist. Der kritische Strom betrug für die $10 \mu\text{m}$ und $20 \mu\text{m}$ breiten Bahnen $5 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$, für die $5 \mu\text{m}$ breite Bahn war er mit $2 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$ etwas geringer, gemessen jeweils bei 77 K. Die obere Leiterbahn zeigte etwas schlechtere supraleitende Eigenschaften. Der supraleitende Übergang findet, wie in Abb. 59 zu erkennen ist, bei 90 K statt, doch zeigt die Meßkurve einen deutlich erkennbaren Restwiderstand bei 89 K. Der kritische Strom betrug $5 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ bei 77 K.

7.3.3. Elektrische Transporteigenschaften der BaTbO_3 -Isolation

Der spezifische Widerstand der BaTbO_3 -Isolationsflächen ist für die drei Isolationsflächen in Abb. 60 als Funktion der Temperatur aufgetragen. Mit fallender Temperatur steigt der spezifische Widerstand stark an. Bei 300 K beträgt der spezifische Widerstand von BaTbO_3 etwa $2 \times 10^4 \Omega\text{cm}$, für 180 K ergibt sich ein Wert von etwa $1 \times 10^6 \Omega\text{cm}$. Die Leiterbahnüberkreuzungen wurden bis auf 4,2 K abgekühlt, dabei wurden keine Kurzschlüsse zwischen den sich kreuzenden Leiterbahnen festgestellt.

Zur Bestimmung der elektrischen Durchbruchfeldstärke wurde der Stromfluß durch die Isolation für verschiedene Spannungen gemessen, was in Abb. 61 für eine Temperatur von 77 K dargestellt ist. Für eine angelegte Spannung von 11 V ist der Strom durch die $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ große Isolationsfläche kleiner als 10 nA. Mit einer Dicke der Isolation von 100 nm ergibt sich daraus eine elektrische Durchbruchfeldstärke von $1 \times 10^6 \text{ V/cm}$. Aus den genannten Werten kann auch der spezifische Widerstand für 77 K mit etwa $200 \text{ M}\Omega\text{cm}$ abgeschätzt werden.

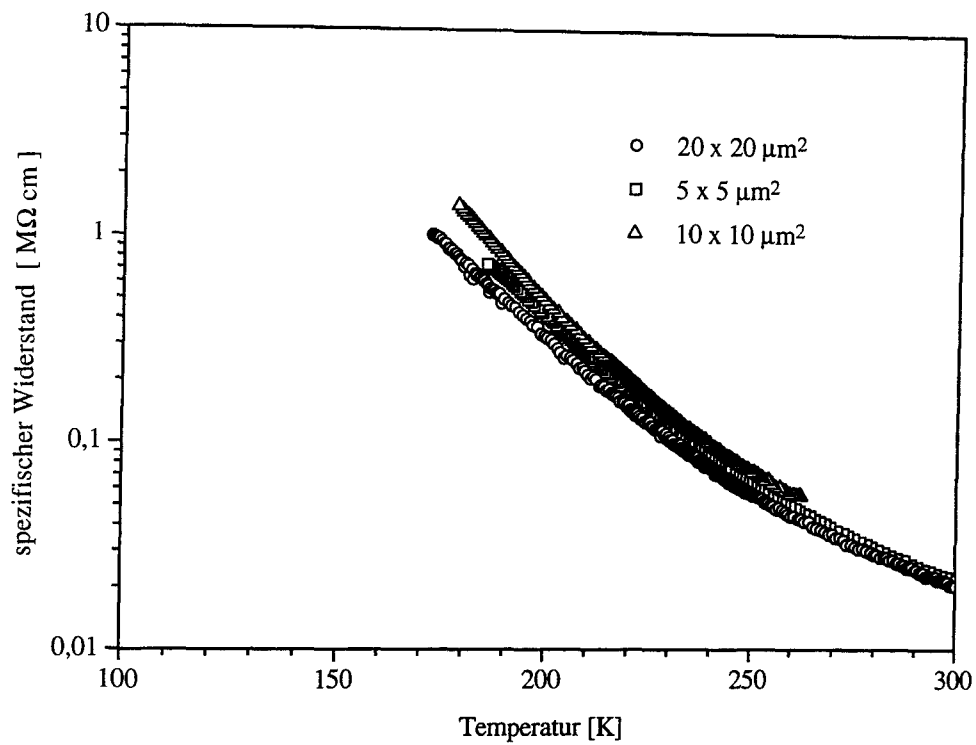


Abb. 60 Spezifischer Widerstand von BaTbO_3 wie er für die Isolationsflächen in den Leiterbahnüberkreuzungen gemessen wurde.

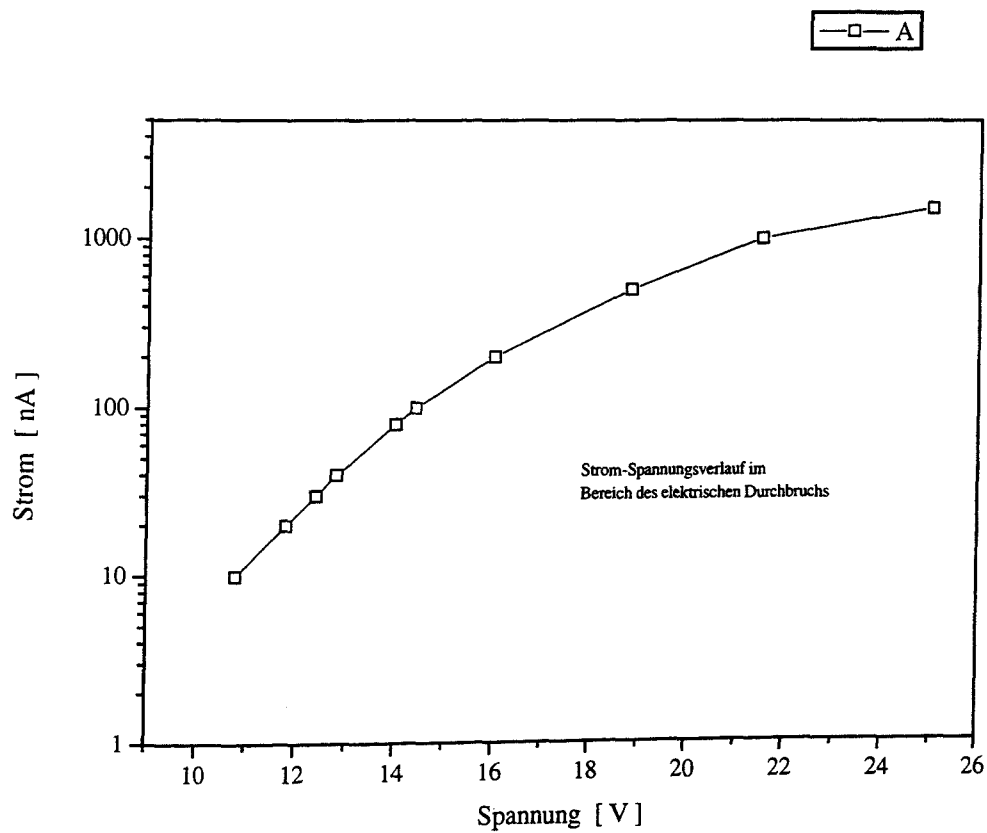


Abb. 61 Strom-Spannungsverlauf einer $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ großen BaTbO_3 -Isolationsfläche.

Die Leiterbahnüberkreuzungen können im Kreuzungsbereich der Leiterbahnen als Plattenkondensator aufgefaßt werden, womit sich prinzipiell die Dielektrizitätskonstante von BaTbO_3 über die Kapazität bestimmen läßt. Für die Kapazität eines Plattenkondensators gilt

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d} \quad (2)$$

mit ϵ_0 als Dielektrizitätskonstante für das Vakuum. Für die größte untersuchte Fläche der Leiterbahnüberkreuzung von $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ wurde bei einer Meßfrequenz von 1 kHz eine Kapazität von etwa 4 pF gemessen. Damit ergibt sich für BaTbO_3 bei Raumtemperatur eine Dielektrizitätskonstante von $\epsilon_r^{\text{BTO}} \approx 110$.

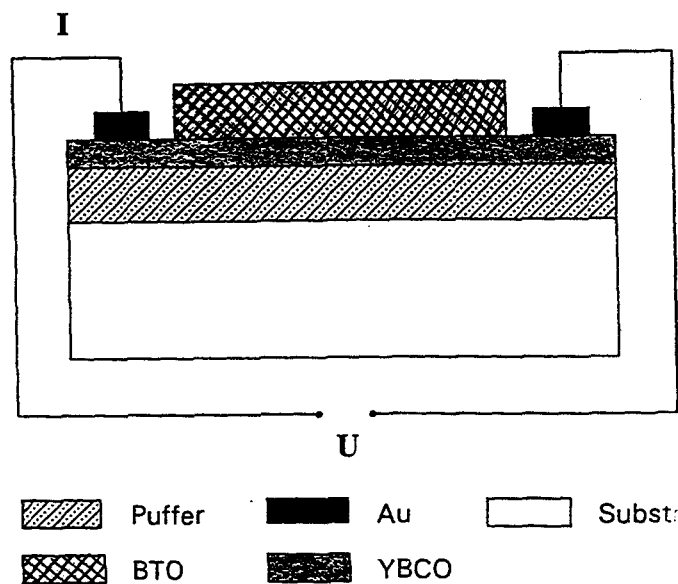


Abb. 62 Schematische Darstellung der supraleitenden Brücken aus $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO), die durch BaTbO_3 (BTO) abgedeckt sind.

7.4. Untersuchung der elektrischen Transporteigenschaften von sehr dünnen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Schichten

Die ionische Kompatibilität von BaTbO_3 ist durch die chemische Zusammensetzung gegeben. Darüberhinaus haben die Strukturuntersuchungen der heteroepitaktischen Vielfachschichten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ und BaTbO_3 gezeigt, daß die Mikrostruktur von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ nur unwesentlich an der Grenzfläche gestört ist. Im folgenden werden die elektrischen Transporteigenschaften dünner $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Schichten geschildert, deren Oberfläche durch eine epitaktische BaTbO_3 -Schicht geschützt ist.

Der Aufbau der für die Untersuchung von dünnen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Schichten verwendeten Strukturen ist schematisch in Abb. 62 dargestellt. Die unterste Schicht ist die sogenannte *Pufferschicht*. Diese hat zweierlei Aufgaben. Zum einen soll sie der

dünnen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Schicht eine saubere, glatte Oberfläche anbieten, zum anderen verhindert sie eine direkte Diffusion von Ionen aus dem Substrat in die supraleitende Schicht. Die oberste Schicht, die sogenannte *Deckschicht*, hat die Aufgabe, die darunterliegende $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Schicht vor Feuchtigkeit zu schützen. Darüberhinaus verhindert sie, daß die supraleitende Schicht direkt mit dem für die Strukturierung verwendeten Photolack in Berührung kommt. In allen Proben bestand die oberste Schicht aus BaTbO_3 , als Pufferschicht wurden sowohl $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ als auch $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ eingesetzt. Die dünne $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Schicht ist in diesem Schichtsystem so zwischen zwei Schichten eingeschlossen, deren chemische Kompatibilität maßgeblich die supraleitenden Eigenschaften der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Schicht bestimmen.

Auf einem LaAlO_3 -Substrat wurden nacheinander eine 40 nm dicke $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ -Schicht, eine 3 Einheitszellen dicke $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Schicht, entsprechend einer Dicke von 3 nm, und eine 30 nm dicke BaTbO_3 -Schicht deponiert. Die Herstellung dieses Schichtpakets erfolgte ohne zwischenzeitliches Öffnen der Sputteranlage. Aus dieser Dreifachschicht wurden anschließend drei Brücken mittels naßchemischer Ätzung in einer 0,3 prozentigen Brom-Ethanol-Lösung strukturiert. Zwei dieser Brücken hatten eine Länge von $80\mu\text{m}$ und waren $20\mu\text{m}$ breit, die dritte Brücke war nur $10\mu\text{m}$ breit und $40\mu\text{m}$ lang. Jede Brücke hatte an ihren Enden vier elektrische Zuleitungen, die eine Vierpunktmessung des elektrischen Widerstands der Brücke ermöglichte.

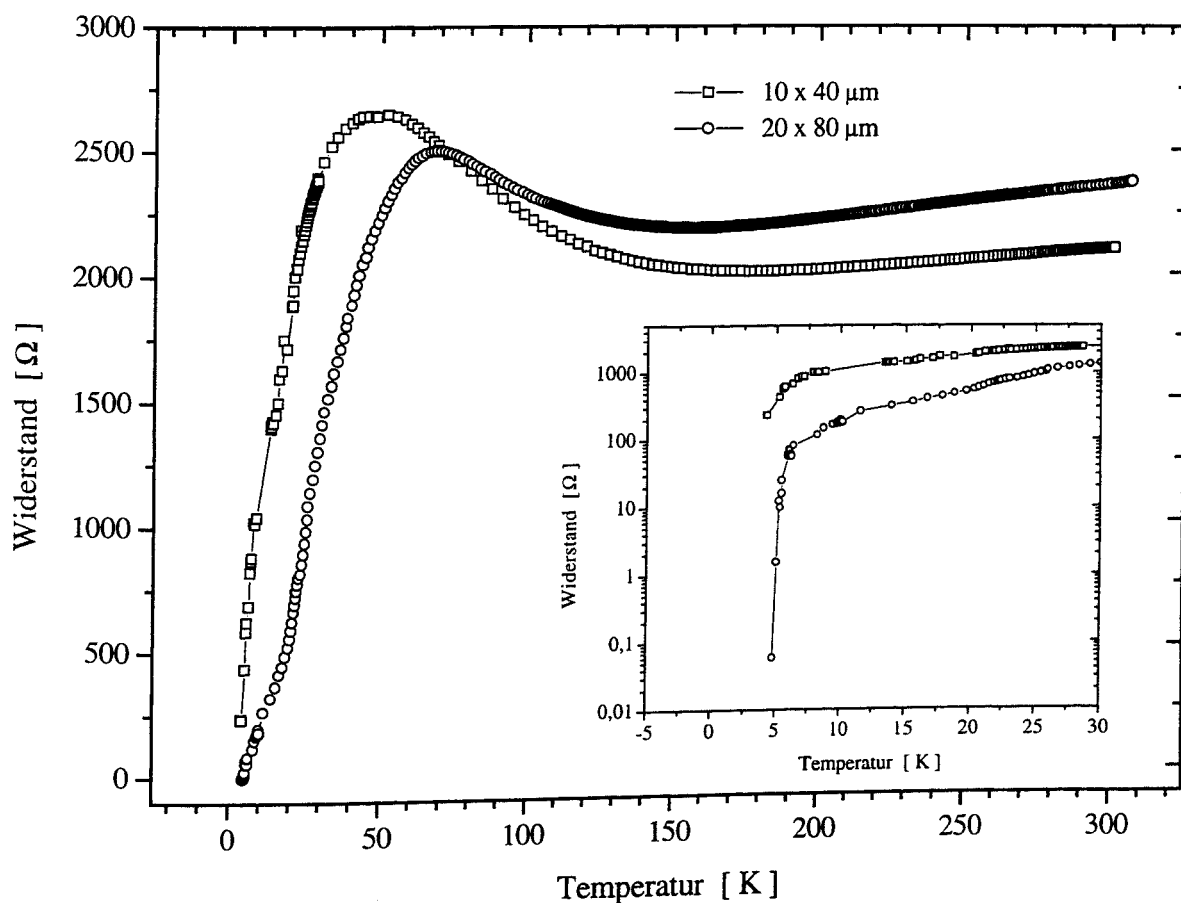


Abb. 63 Widerstandsverlauf einer 3 nm dicken $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, welche auf einem $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ -Puffer aufgewachsen wurde.

Abb. 63 zeigt den typischen Verlauf des Widerstands der Brücken in Abhängigkeit von der Temperatur. Der Widerstand verläuft zwischen 150 K und 300 K leicht metallisch, steigt dann aber bis etwa 60 K an. Unterhalb von 60 K fällt der Widerstand ab. Während für die kleinere Brücke (10 μm breit, 40 μm lang) bei 4,2 K ein Restwiderstand von etwa 200 Ω beobachtet wurde, und diese damit nicht supraleitend war, konnte für die größeren Brücken (20 μm breit, 80 μm lang) unterhalb von 5 K kein Widerstand mehr gemessen werden. Bei 4,2 K betrug der kritische Strom $2 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$.

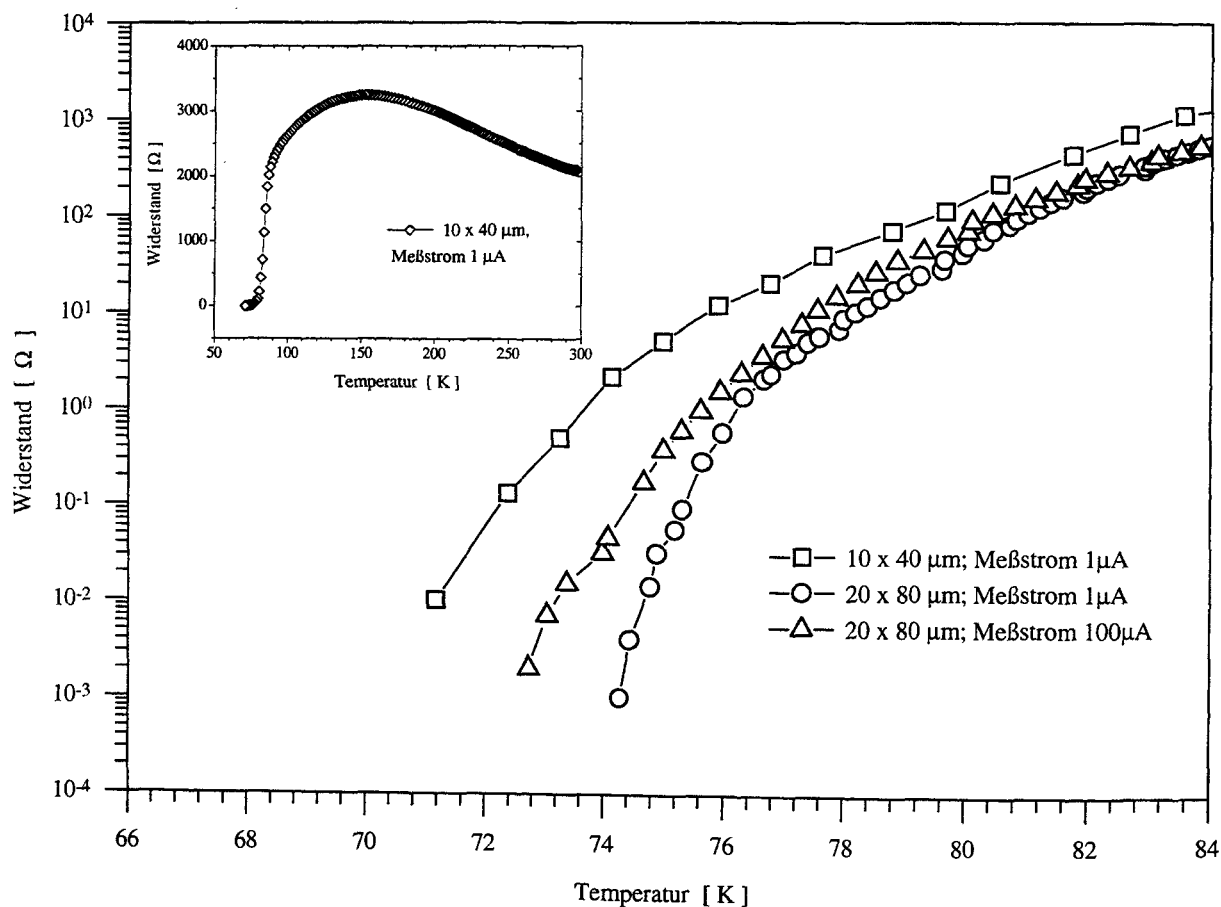


Abb. 64 Widerstandsverhalten einer 3 nm dicken $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Schicht, welche auf einem $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Puffer aufgewachsen wurde.

In weiteren Experimenten wurde die $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ -Pufferschicht durch eine etwa 30 nm dicke $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Schicht ersetzt. Das für die Strukturierung der Brücken erforderliche Schichtpaket konnte allerdings nicht mehr *in situ* hergestellt werden, da $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ und BaTbO_3 nicht in einer Beschichtungsanlage zur Verfügung standen. Nach der Herstellung der $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Schicht wurde die Probe innerhalb einer Minute von einer Anlage in die andere Anlage transferiert. Abb. 64 zeigt den Widerstandsverlauf für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Brücken mit einer Breite von 10 μm bzw. 20 μm und einer Länge von 40 μm bzw.

80 μm . Die $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Schicht war 3 Einheitszellen dick. Wie in der Übersichtsdarstellung in Abb. 64 dargestellt, nimmt der Widerstand zwischen 300 K und 160 K leicht zu, um dann unterhalb von 160 K kontinuierlich abzunehmen. Bei 80 K findet ein relativ steiler Widerstandsabfall statt, der aber erst bei rund 71 K in den supraleitenden Zustand führt. Außer dieser Übersichtsdarstellung ist in Abb. 64 der temperaturabhängige Widerstandsverlauf für verschiedene Meßströme und unterschiedlich große Brücken dargestellt. Die breiteren Brücken haben eine um etwa 3 K höhere Sprungtemperatur. Wird der Meßstrom um den Faktor 100 erhöht, erhöht sich auch der Widerstand der Brücke, und die Sprungtemperatur wird zu tieferen Temperaturen verschoben. Für die größere Brücken war für ein Meßstrom von 1 μA unterhalb von 74 K kein Widerstand mehr zu messen. Für die größere Brücke betrug der kritische Strom $1 \times 10^7 \text{ A/cm}^2$ bei 4,2 K, während er für die kleinere Brücke einen Wert von $8 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$ annahm. Damit sind die supraleitenden Eigenschaften der kleineren Brücke nur etwas schlechter als die der größeren Brücke.

7.5. Feldeffektbauelemente mit BaTbO_3 -Gate-Isolation

Für den Feldeffekt werden die elektrischen Transporteigenschaften eines möglichst dünnen, supraleitenden Kanals in Abhängigkeit von einem starken, elektrischen Feld untersucht. Die prinzipielle Funktionsweise eines auf dem Feldeffekt beruhenden Bauelements ist im *Kapitel 2* beschrieben.

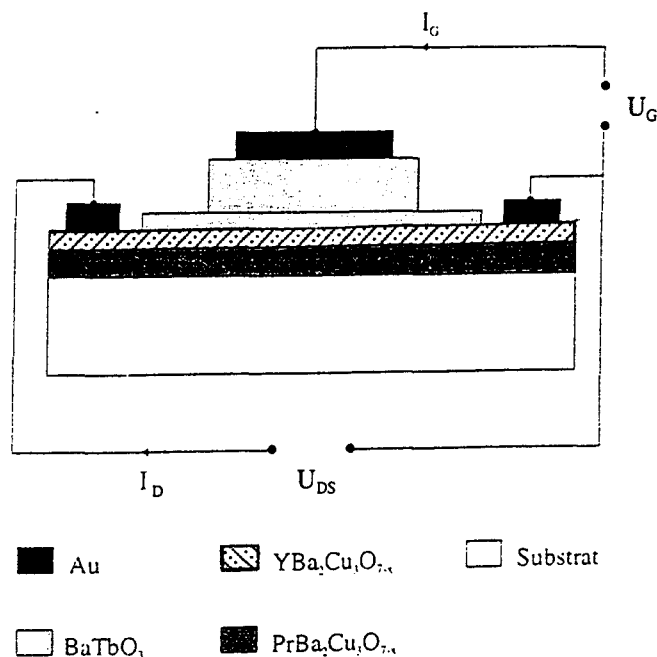


Abb. 65 Schematischer Aufbau der Feldeffektbauelemente. Der Drain-Source-Kanal besteht aus $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO) und die Gate-Isolation aus BaTbO_3 (BTO).

7.5.1. Aufbau und Herstellung der Feldeffektbauelemente

Die verwendeten Feldeffektbauelemente sind schematisch in Abb. 65 dargestellt. Eine ultradünne, supraleitende Schicht, der sogenannte Drain-Source-Kanal ist elektrisch durch eine Isolationsschicht von der als Gate bezeichneten Elektrode G getrennt. Die Gatespannung U_G wird zwischen Gate und Kanal angelegt, sie erzeugt das hohe elektrische Feld E , das durch $E = U_G / d$ gegeben ist, hierbei ist d die Dicke der Gate-Isolation. Der supraleitende Kanal hat vier elektrische Anschlüsse. Zwei davon führen den elektrischen Strom I_{DS} durch den Kanal und werden als Drain (D) und Source (S) bezeichnet. Die anderen beiden Anschlüsse werden für den Abgriff der Spannung U_{DS} benötigt, welche durch den Strom I_{DS} im Kanal erzeugt wird. Diese beiden letzteren Kontakte sind in der Abb. 65 aus Gründen der Übersicht nicht eingezeichnet. Der Strom I_{DS} wird dem Kanal mit einer Konstantstromquelle aufgeprägt. Der am Kanal abfallende elektrische Widerstand, der sogenannte Drain-Source-Widerstand R_{DS} , kann dann unmittelbar aus der Spannung U_{DS} nach dem Ohmschen Gesetz $R_{DS} = U_{DS} / I_{DS}$ berechnet werden.

Der in Abb. 65 dargestellte Aufbau des Feldeffekt-Bauelements ähnelt sehr dem der supraleitenden Brücken, der in Abb. 62 gezeigt ist. In der Tat waren die ersten Strukturierungsschritte für die Herstellung der Feldeffektbauelemente nahezu identisch mit denen für die supraleitenden Brücken: nach der Deposition des etwa 30 nm dicken $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Puffers wurde eine dünne supraleitende Schicht aus $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, und eine 25 nm dicke BaTbO_3 -Schutzschicht aufgesputtert. Aus diesem Schichtpaket wurden dann mittels chemischer Ätzung in 0,3 prozentiger Brom-Ethanol-Lösung zunächst supraleitende Brücken strukturiert, welche 20 μm breit und 80 μm lang waren. Anschließend wurde die 100 nm dicke BaTbO_3 -Isolation deponiert, und in einem zweiten Strukturierungsschritt sind dann die beiden isolierenden BaTbO_3 -Schichten an den Kontakten in einer naßchemischen Ätzung entfernt worden. Mittels einer Schattenmaske ist im letzten Herstellungsschritt die Gate-Elektrode aus Gold aufgesputtert worden, deren Dicke 40 μm betrug. In den Bauelementen bestand also die Isolation zwischen Gate und Kanal aus zwei BaTbO_3 -Schichten mit einer Dicke von insgesamt 125 nm. Die Verwendung der Schutzschicht aus BaTbO_3 hatte den Vorteil, daß die sehr dünne supraleitende Schicht während der Strukturierung nicht unmittelbar mit Chemikalien bzw. Photolack in Berührung kam.

Vor der Untersuchung des eigentlichen Feldeffektes an diesen Bauelementen, wurden die elektrischen Eigenschaften des supraleitenden Drain-Source-Kanals und der Isolationsschicht zwischen Gate und Kanal charakterisiert.

7.5.2. Der Drain-Source-Widerstand R_{DS} und die Gate-Isolation

In Abb. 66 ist ein typischer Widerstandsverlauf für den Drain-Source-Kanal, einer 20 μm breiten und 80 μm langen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Brücke mit einer Dicke von 6 Einheitszellen, dargestellt. Für einen Strom $I_{DS} = 1 \mu\text{A}$ konnte unterhalb von 74 K kein elektrischer Widerstand gemessen werden. In der Ausschnittsvergrößerung ist der Widerstandsverlauf im supraleitendem Übergangsbereich für verschiedene Meßströme gezeigt. Für $I_{DS} = 100 \mu\text{A}$ beträgt die Sprungtemperatur in Abb. 66 etwa 71 K und für $I_{DS} = 1 \text{ mA}$ etwa 66 K. Da die kritische Stromdichte mit abnehmender Temperatur ansteigt, läßt sich über den Drain-Source-Strom I_{DS} der Widerstand R_{DS} im Bereich des supraleitenden Übergangs bei konstanter Temperatur variieren. Bei 4,2 K betrug der kritische Strom $1,7 \times 10^7 \text{ A/cm}^2$.

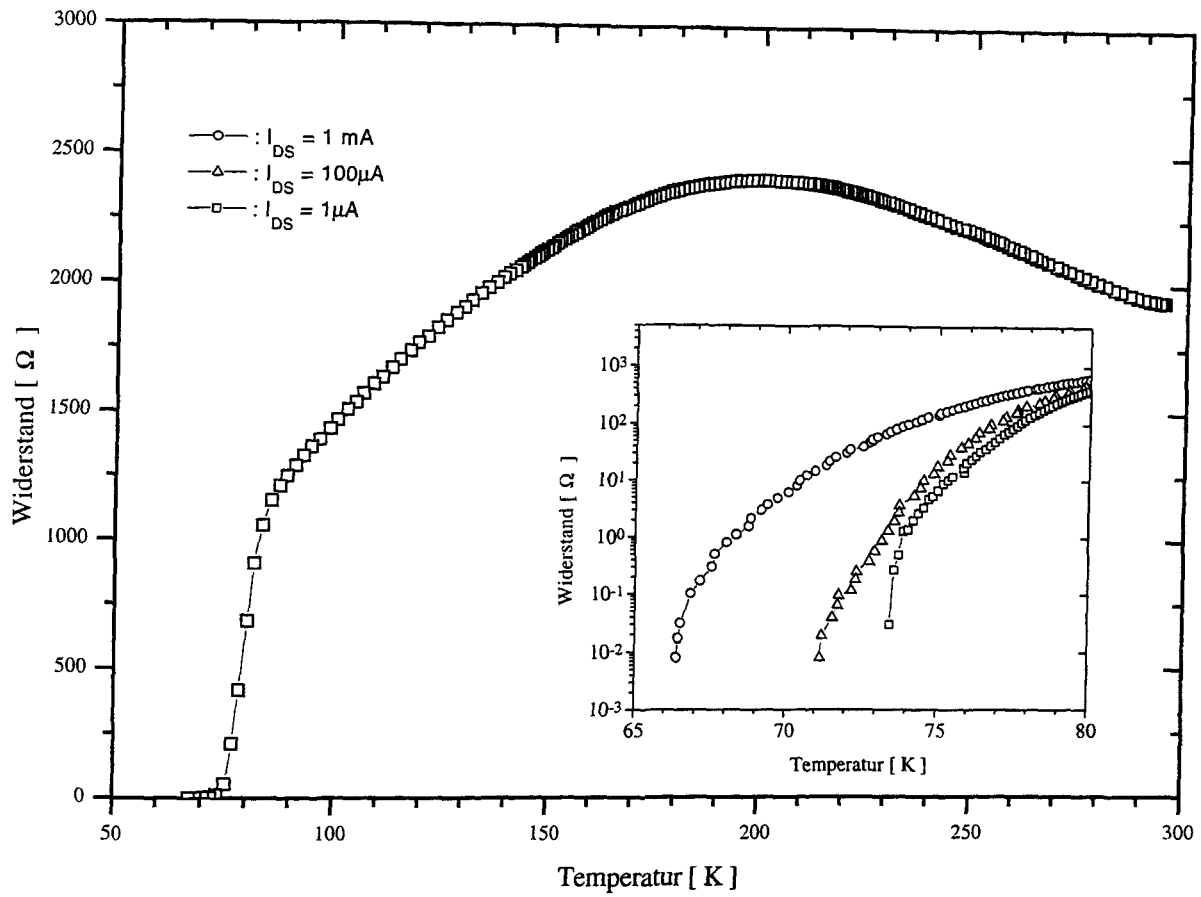


Abb. 66 Widerstandsverhalten des Drain-Source-Kanals, der aus 6 Einheitszellen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ besteht. Es ist keine Gatespannung angelegt.

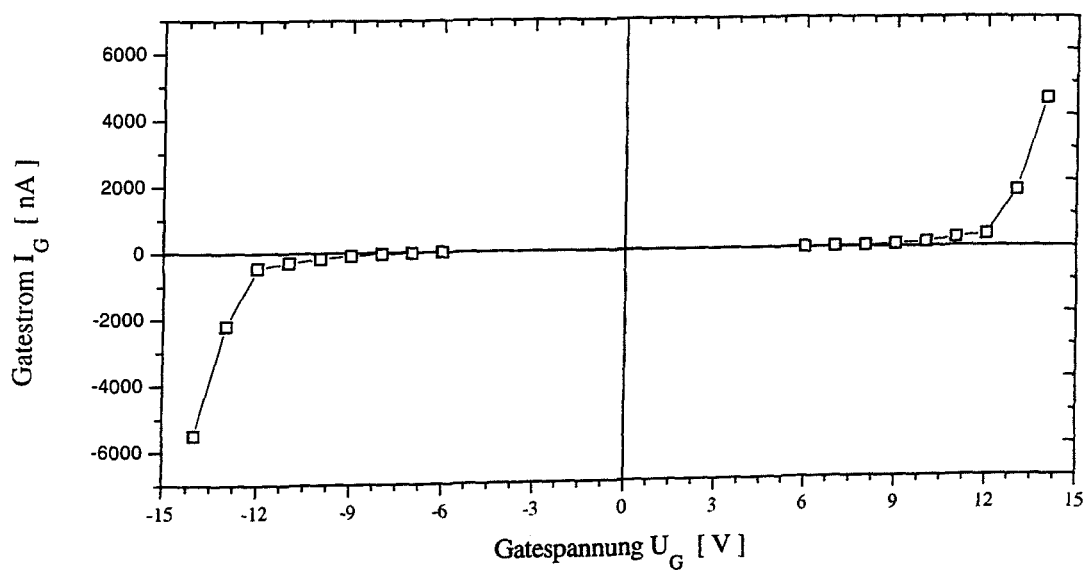


Abb. 67 Isolationsverhalten der BaTbO_3 -Gate-Isolation bei 77 K.

In Abb. 67 ist der Gatestrom I_G in Abhängigkeit von der Gatespannung U_G bei 77 K dargestellt. Bis zu einer Gatespannung von $U_G = \pm 6$ V war der Gatestrom kleiner als 10 nA. Daraus ergibt sich ein spezifischer Widerstand von $3,8 \approx 10^8 \Omega \text{cm}$. Für $U_G = 7$ V betrug der Gatestrom etwa 20 nA.

Der Gatestrom I_G addiert sich zum Drain-Source-Strom I_{DS} . Je nach Richtung der beiden Ströme wird also der Gesamtstrom im Kanal betragsmäßig kleiner bzw. größer als $|I_{DS}|$ sein, dementsprechend ändert sich die gemessene Spannungsänderung am Drain-Source-Kanal allein aufgrund von I_G und täuscht so den Feldeffekt vor bzw. verfälscht diesen. Es muß demnach ausgeschlossen sein, daß die gemessene Spannungsänderung am Kanal bei Variation der Gatespannung nicht durch den Gatestrom, sondern tatsächlich auf die veränderte Leitfähigkeit im Kanal zurückzuführen ist. Mit anderen Worten, die vom Gatestrom verursachte Änderung der Drain-Source-Spannung U_{DS} muß wesentlich kleiner als die tatsächlich gemessene Spannungsänderung sein. Als Kriterium für das Verhältnis zwischen I_{DS} und I_G schlagen Mannhart et al. [43] $I_G < I_{DS} / 1000$ vor. In den hier dargestellten Untersuchungen war die Gatespannung so gewählt, daß der Gatestrom I_G maximal 10 nA betrug, der Drain-Source-Strom lag zwischen 20 μA und etwa 30 mA, folglich war dieses Kriterium auf jeden Fall erfüllt.

7.5.3. Der Einfluß des elektrischen Feldes auf den Drain-Source-Widerstand

Es werden die Abb. 68 und 69 diskutiert, die den Drain-Source-Widerstand R_{DS} in Abhängigkeit von der angelegten Gatespannung zeigen. Diese Messungen wurden im flüssigen Stickstoff, Abb. 68, und im flüssigen Helium, Abb. 69, durchgeführt und waren somit temperaturstabil.

Zur Untersuchung des Feldeffekts wurde dem Kanal zunächst ein bestimmter Strom I_{DS} aufgeprägt, und der Widerstand R_{DS} des Kanals für Gatespannungen $U_G = +3$ V und $+6$ V, $U_G = -3$ V und -6 V und $U_G = 0$ V gemessen. Anschließend wurde die Stromrichtung I_{DS} umgekehrt, d. h. Drain und Source vertauscht und erneut der Kanalwiderstand R_{DS} für die verschiedenen Gatespannungen gemessen. In allen Messungen war die Veränderung des Drain-Source-Widerstands R_{DS} unabhängig vom Stromfluß im Kanal, d. h. der Gatestrom war nicht für die beobachtete Widerstandsänderung des Drain-Source-Kanals verantwortlich. In Abb. 68a ist die Widerstandsänderung $\Delta R_{DS} = R_{DS}(U_G) - R_{DS}(U_G = 0 \text{ V})$ für die angelegten Gatespannungen dargestellt. Der Drain-Source-Kanal war bei 77 K nicht supraleitend, befand sich aber bei dieser Temperatur im supraleitendem Übergang, so daß über den Strom I_{DS} der Kanalwiderstand R_{DS} verändert werden konnte. Es ist deutlich zu erkennen, daß bei positiver Gatespannung der Widerstand des Kanals ansteigt, d. h. ΔR_{DS} ist positiv. Dieses wird als "depletion" bezeichnet. Entsprechend fällt der Widerstand bei negativer Gatespannung ab, und ΔR_{DS} ist negativ, man spricht jetzt von "enhancement". Zu- und Abnahme sind betragsmäßig unabhängig bei einem Vorzeichenwechsel der Gatespannung.

In Abb. 68b ist die relative Widerstandsänderung $\Delta R_{DS}/R_{DS}$ des Drain-Source-Widerstands in Prozent für eine Gatespannung von $U_G = +6$ V dargestellt. Für jeden gewählten Strom I_{DS} ist in Abb. 68b zusätzlich der Widerstand des Drain-Source-Kanals ohne Gatespannung, also für $U_G = 0$ V, aufgetragen. Dabei zeigt sich deutlich, daß im supraleitenden Übergang mit abnehmendem Strom I_{DS} , d. h. bei kleiner werdendem Kanalwiderstand R_{DS} , die relative Änderung des Drain-Source-Widerstands größer wird.

Wie man der Abb. 68b entnimmt, betrug bei 77 K die maximale relative Änderung des Drain-Source Widerstands 1 %. Der dabei verwendete Meßstrom von $20 \mu\text{A}$ war 2000 mal größer als der maximale Gatestrom von 10 nA .

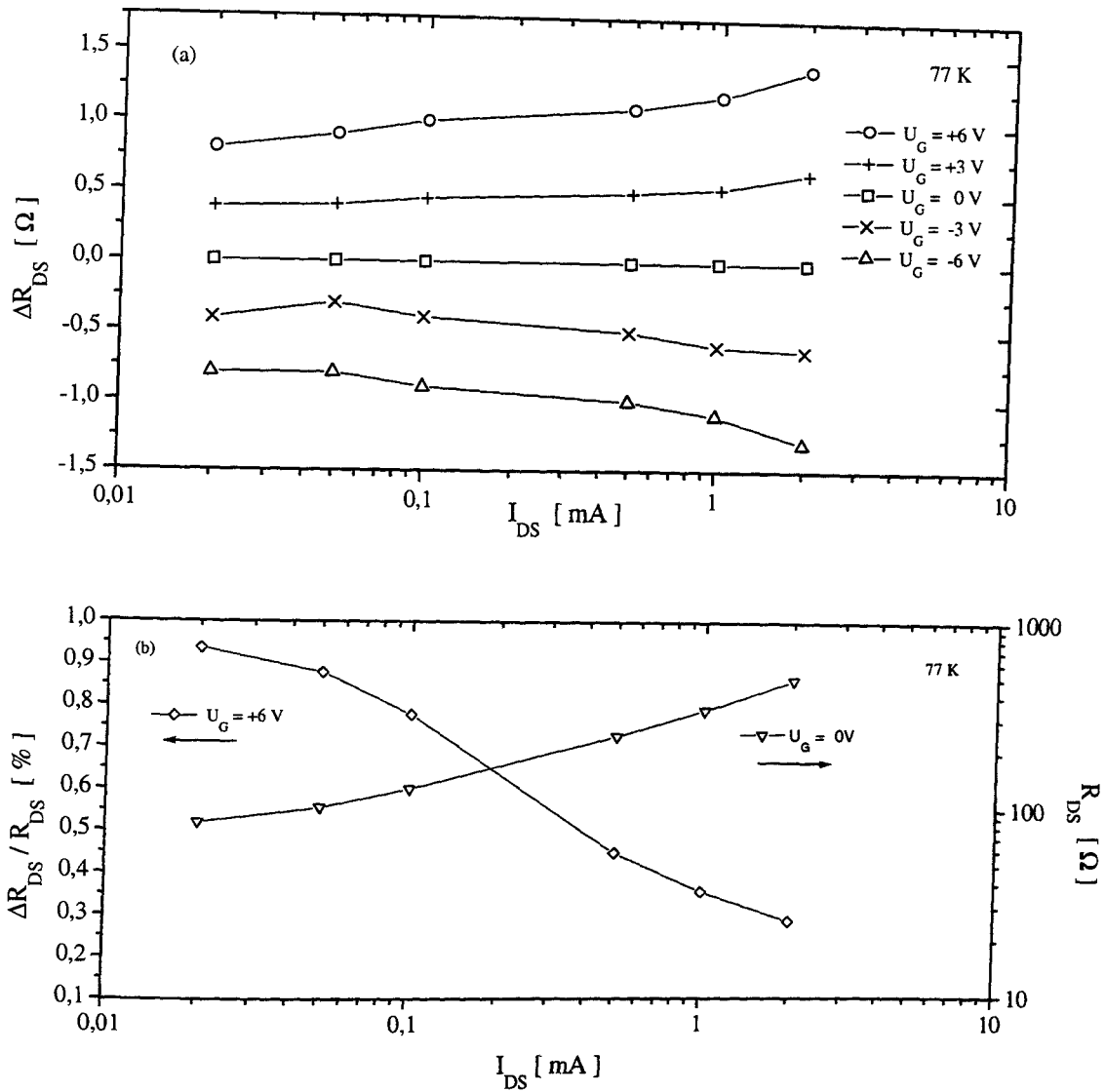


Abb. 68(a) Bei einer Temperatur von 77 K ist die Widerstandsänderung $\Delta R_{DS} = R_{DS}(U_G) - R_{DS}(U_G = 0 \text{ V})$ für die Gatespannungen $U_G = +6 \text{ V}$, $U_G = +3 \text{ V}$, $U_G = -6 \text{ V}$, $U_G = -3 \text{ V}$, $U_G = -6 \text{ V}$ und $U_G = 0 \text{ V}$ in Abhängigkeit vom Drain-Source-Strom I_{DS} dargestellt. Es ist eine Zunahme von R_{DS} erkennbar, falls eine positive Spannung anliegt (depletion), entsprechend nimmt der Widerstand bei negativer Gatespannung ab (enhancement).

(b) In Teil b ist die relative Widerstandsänderung nur für $U_G = +6 \text{ V}$ dargestellt, zu jedem I_{DS} ist der zugehörige Widerstandswert für $U_G = 0 \text{ V}$ angegeben. Die logarithmische Skalierung der Achsen ist der Übersicht wegen gewählt. Die relative Widerstandsänderung wird für kleine Meßströme, also für einen geringen Widerstand des Drain-Source-Kanals größer.

Bei 90 K, also deutlich oberhalb der Sprungtemperatur, konnte für eine Gatespannung von $U_G = +6$ V eine relative Widerstandszunahme von 0,3 % gemessen werden. Gemäß den Ausführungen in *Kapitel 2* ist die relative Widerstandsänderung des Kanals gleich der relativen Änderung der Ladungsträgerdichte. Damit ist in der 6 Einheitszellen dicken $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Schicht oberhalb der Sprungtemperatur eine relative Änderung der Ladungsträgerdichte von 0,3 % erzielt worden. Für die relative Änderung der Flächenladungsträgerdichte n_s gilt [38,43]

$$\frac{\delta n_s}{n_s} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_G V_G}{enLd} \quad (3)$$

hierbei steht e für die Elementarladung, L gibt die Dicke des Kanals an, und n ist die Ladungsträgerdichte des im Kanal verwendeten Materials. Die Dicke der Gate-Isolation ist durch d gegeben, und ϵ_G steht für die Dielektrizitätskonstante der Gate-Isolation. n_s bezeichnet die Ladungsträgerflächendichte des Kanals und δn_s die Änderung der Ladungsträgerflächendichte im Kanal. Aus dieser Gleichung kann mit $\Delta R/R = \delta n_s/n_s = 0,3$ % die Dielektrizitätskonstante von BaTbO_3 abgeschätzt werden. Es ergibt sich aus Gleichung (3) für die Dielektrizitätskonstante der BaTbO_3 -Gate-Isolation ein Wert von $\epsilon_r^{\text{BTO}} = 30 - 40$ bei 90 K. Die Ungenauigkeit des angegebenen Wertes ergibt sich aus den in der Literatur genannten Angaben [41] für die freie Ladungsträgerdichte von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, siehe auch *Kapitel 2*.

In Abb. 69 sind die entsprechenden Messungen bei 4,2 K gezeigt. Der Drain-Source-Strom I_{DS} lag mit Werten zwischen 26 mA und 31 mA deutlich über den kritischen Strom von 24 mA der supraleitenden Brücke. Die gemessenen Widerstandsänderungen liegen in Abb. 69a im Bereich einiger mΩ. Wie schon bei den Messungen in flüssigen Stickstoff, beobachtet man eine Zunahme der relativen Änderung des Drain-Source-Widerstands bei Abnahme von I_{DS} . Die maximale relative Änderung des Kanalwiderstands ergibt sich aus Abb. 69b bei 26 mA und beträgt 5,5 %.

Während bei den Messungen in Abb. 68 und 69 die Temperatur konstant war und der Drain-Source-Widerstand R_{DS} im supraleitendem Übergang über den Strom I_{DS} eingestellt wurde, zeigt Abb. 70 einen Ausschnitt des temperaturabhängigen Widerstandsverlauf für einen konstanten Meßstrom von $I_{\text{DS}} = 1$ mA. Während des Abkühlens wurde die Gatespannung U_G in Intervallen von etwa 5s manuell zwischen +6 V und -6 V hin- und hergeschaltet. Pro Intervall wurden etwa 5-6 Meßpunkte aufgenommen. Die Meßkurve weist ein deutlich erkennbares "Zick-Zack"-Muster auf. Die beobachteten sprunghaften Anstiege des Drain-Source Widerstands wurden durch ein Schalten der Gatespannung von -6 V nach +6 V verursacht, wodurch der Widerstand im Kanal angestiegen ist. Das darauffolgende Umschalten von U_G von +6 V nach -6 V hatte dann eine sprunghafte Abnahme des Widerstands zur Folge. Für solche Messungen mußten die Proben sehr langsam abgekühlt werden, damit die temperaturbedingte Abnahme von R_{DS} deutlich kleiner war als die durch den Feldeffekt bedingte Zunahme von R_{DS} , falls von $U_G = -6$ V nach $U_G = +6$ V geschaltet wurde. Für diesen Schaltvorgang ist also die beobachtete Zunahme des Drain-Source-Widerstands um die temperaturbedingte Abnahme des Kanalwiderstands vermindert. In der Ausschnittsvergrößerung in Abb. 70 sind die einzelnen Meßpunkte für $U_G = +6$ V und $U_G = -6$ V gut zu erkennen.

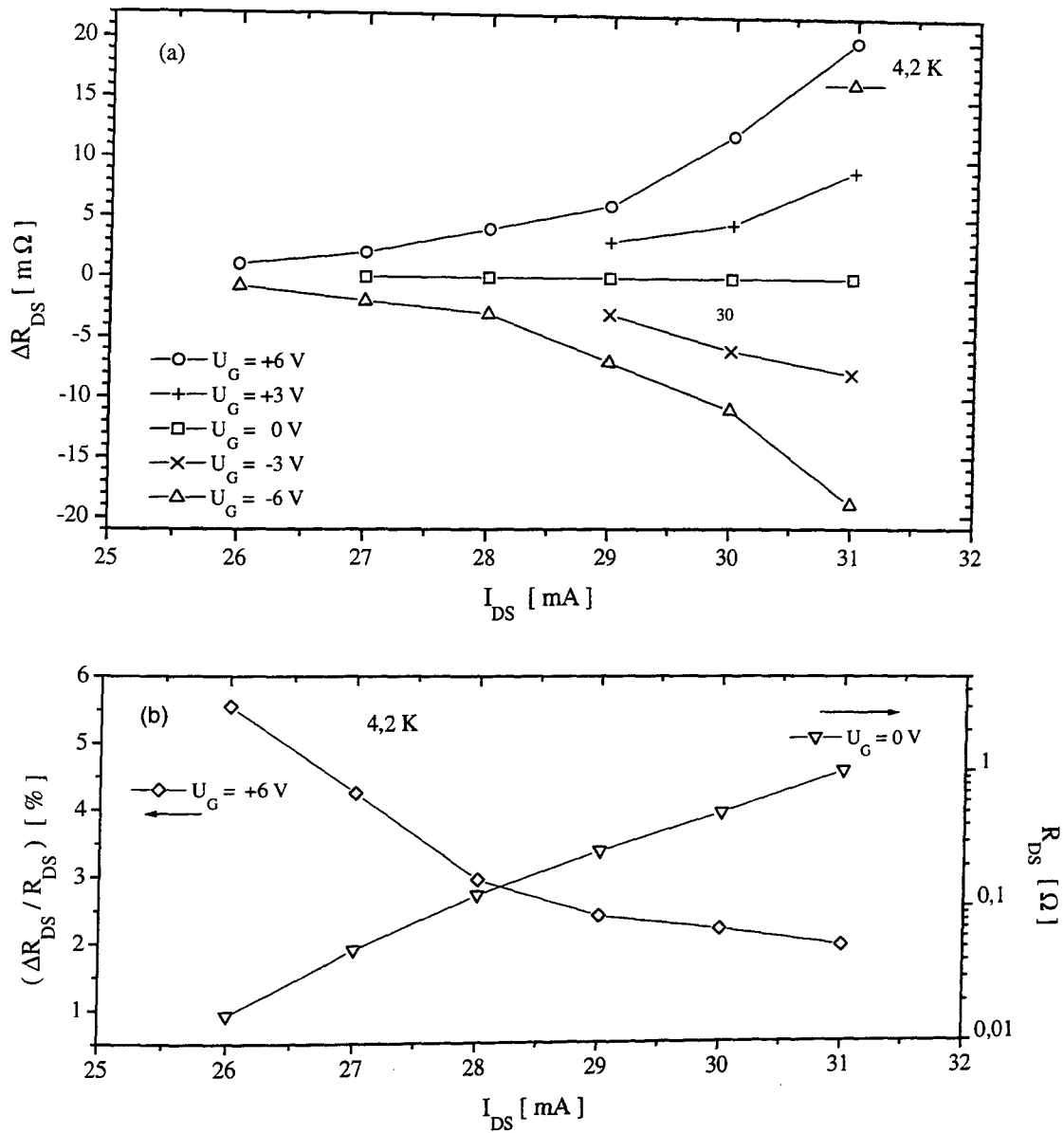


Abb. 69 (a) und (b) Untersuchung des Feldeffekts bei 4,2 K. Dargestellt sind die absoluten (a) und relativen (b) Widerstandsänderungen des Drain-Source-Kanals in Abhängigkeit von der Gatespannung. Der Meßstrom I_{DS} lag mit Werten zwischen 26 und 31 mA deutlich über den kritischen Strom von 24 mA, der zu einer kritischen Stromdichte von $1,2 \times 10^7$ A/cm² führt. Die maximale relative Widerstandsänderung des Drain-Source-Kanals beträgt 5,5 %, siehe auch Abb. 68 (a) und (b).

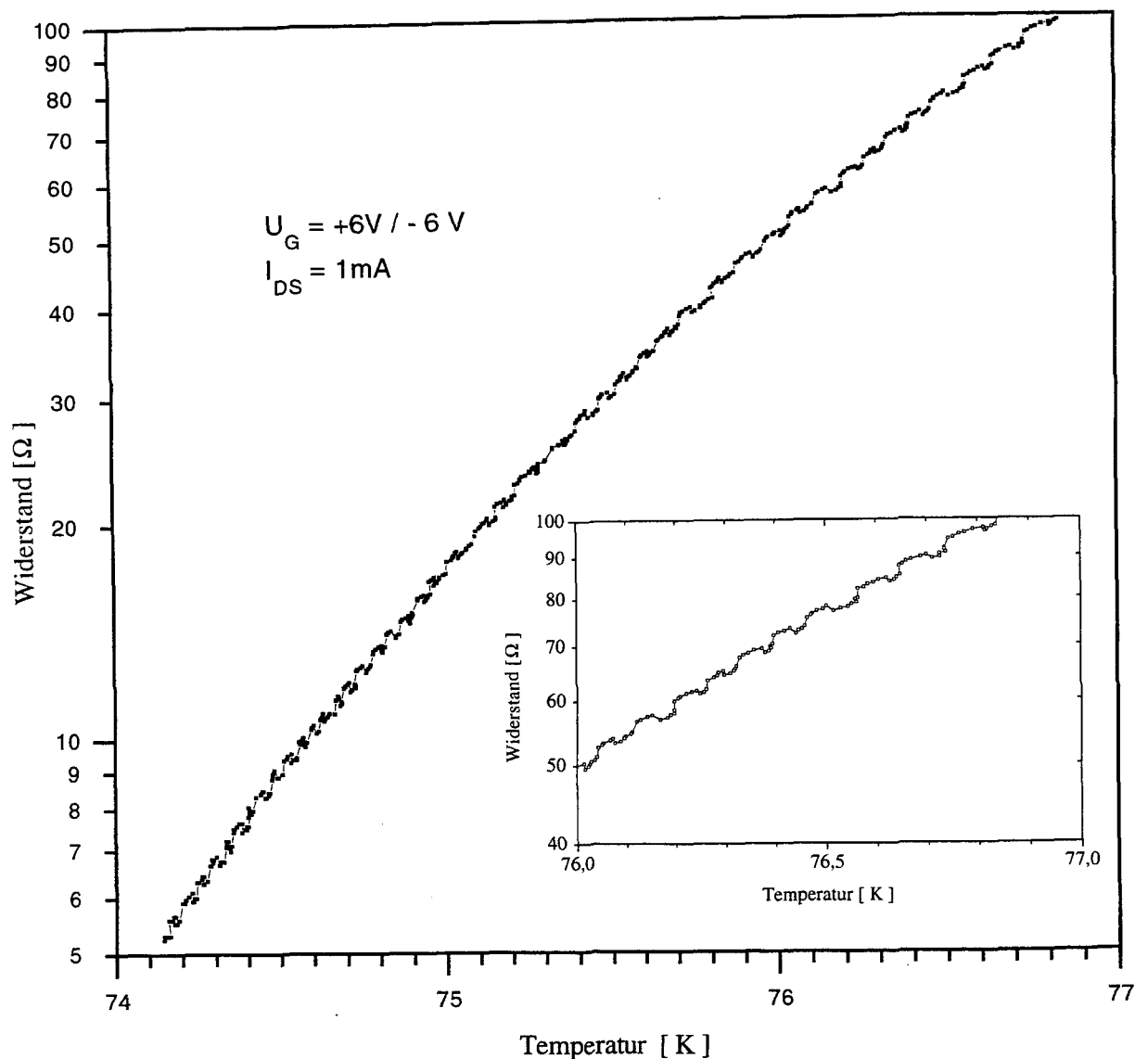


Abb. 70 Drain-Source-Widerstand R_{DS} in Abhängigkeit von der Temperatur. Durch Schalten der Gatespannung von $U_G = -6V$ nach $U_G = +6V$ erhöht sich der Widerstand, entsprechend nimmt er von $U_G = +6V$ nach $U_G = -6V$ ab.

In Abb. 71 sind Widerstandskurven dargestellt, bei denen während der Messung nur noch die Temperatur variiert worden ist. Für jede der drei Gatespannungen sind zwei Meßkurven dargestellt, wobei eine für abnehmende Temperatur und die andere für ansteigende Proben­temperatur gemessen worden ist. Sie liegen bei gleicher Gatespannung gut übereinander. Dadurch wird ausgeschlossen, daß es sich bei der beobachteten Verschiebung der Widerstandskurven lediglich um eine Temperaturdrift handelte. Meßkurven unterschiedlicher Gatespannungen können unterhalb von etwa 57 K deutlich voneinander getrennt werden. Bei 54,5 K ergibt sich eine relative Widerstandsänderung von 100 %, wenn man die Meßreihen für $U_G = +6V$ und $U_G = 0V$ bei dieser Temperatur betrachtet. Die durch die angelegte Gatespannung verursachte Verschiebung der Temperatur beträgt für $U_G = +6V$ etwa 1 K, für $U_G = -6V$ etwa 0,8 K. Auch anhand dieser Kurven ist erkennbar, daß bei Annäherung an die Sprungtemperatur die relative Widerstandsänderung des Drain-Source-Kanals ansteigt. So beträgt in Abb. 71 die relative Widerstandsänderung von R_{DS} bezogen auf $U_G = +6V$ und $U_G = 0V$ bei 56,5 K nur 15 %, bei 55,5 K immerhin 30 % und bei 54,5 K schon 100 % [162].

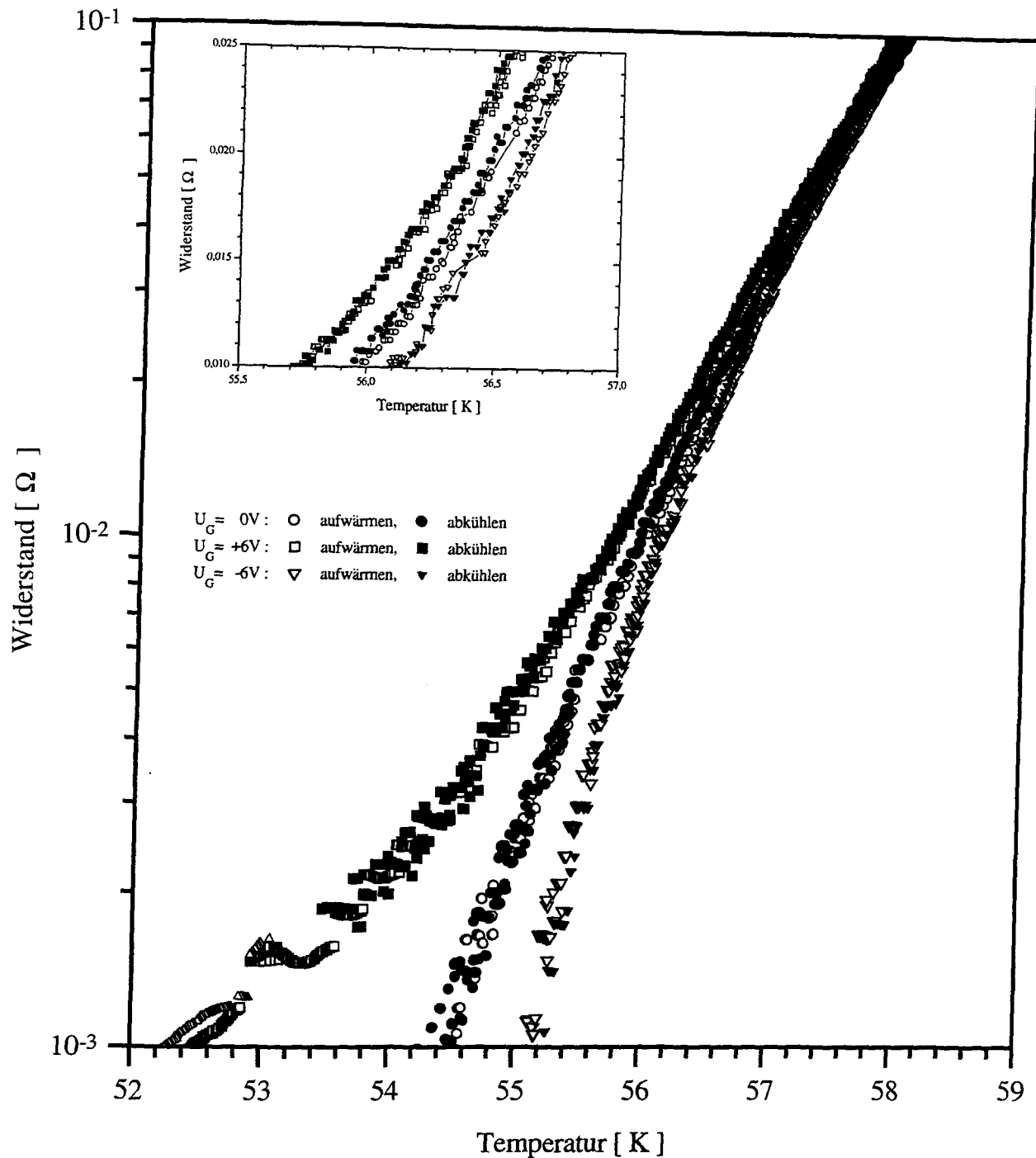


Abb. 71 Dargestellt ist der temperaturabhängige Widerstand R_{DS} des Drain-Source-Kanals für drei verschiedene Gatespannungen $U_G = +6$ V (depletion), $U_G = 0$ V und $U_G = -6$ V (enhancement), dabei ist für jede Gatespannung eine Messung bei fallender Temperatur, Symbole: $U_G = +6$ V (\blacksquare), $U_G = 0$ V (\bullet), $U_G = -6$ V (\blacktriangledown), und eine entsprechende bei steigender Temperatur, Symbole: $U_G = +6$ V (\square), $U_G = 0$ V (\circ), $U_G = -6$ V (∇) dargestellt. Dabei liegen die beiden Meßkurven für die jeweilige Gatespannung gut übereinander. Der Meßstrom durch den Drain-Source-Kanal betrug bei allen Messungen 1 mA. Ohne Gate-Spannung, $U_G = 0$ V, konnte unterhalb von 54 K kein Widerstand gemessen werden. Im vergrößert dargestellten Temperaturabschnitt können bis zu einer Temperatur von etwa 57 K die Meßkurven für die drei Gatespannungen getrennt beobachtet werden. Für Temperaturen oberhalb von etwa 57 K gehen die Meßkurven ineinander über.

7.6. Herstellung von Rampenkontakten mit BaTbO_3 -Barriere

7.6.1. Aufbau der Rampenkontakte

Gegenüber Perowskiten wie SrTiO_3 oder LaAlO_3 bietet BaTbO_3 neben dem hohen Maß an chemischer und struktureller Kompatibilität mit $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, eine weitere Eigenschaft: es läßt sich naßchemisch in einer Brom-Ethanol-Lösung ätzen. Damit ist es prinzipiell möglich dieses Material in den von Faley et al. [163] entwickelten Herstellungsprozeß von chemisch geätzten Josephson-Rampenkontakten zu integrieren, deren Aufbau schematisch in Abb. 72 dargestellt ist. Nach der Deposition einer $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Schicht (Grundelektrode) und einer $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Schicht (Isolation), erfolgt der erste Strukturierungsschritt, bei dem die Grundelektrode in 0,3 prozentiger Brom-Ethanol-Lösung chemisch geätzt wird. Aufgrund des anisotropen Ätzverhaltens von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ und $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ bildet sich eine Rampe mit einem flachen Winkel von etwa $\alpha = 3^\circ$ aus [163]. Nach einer Reinigung der freigelegten Rampe im Sauerstoffmikrowellenplasma, wird eine dünne $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Schicht, die Tunnelbarriere, und eine weitere $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Schicht, die Deckelektrode, deponiert. Im darauf folgenden zweiten Strukturierungsschritt wird die Deckelektrode mit Ar-Ionen geätzt. Mit diesem Prozeß wird die Breite des Kontaktes festgelegt.

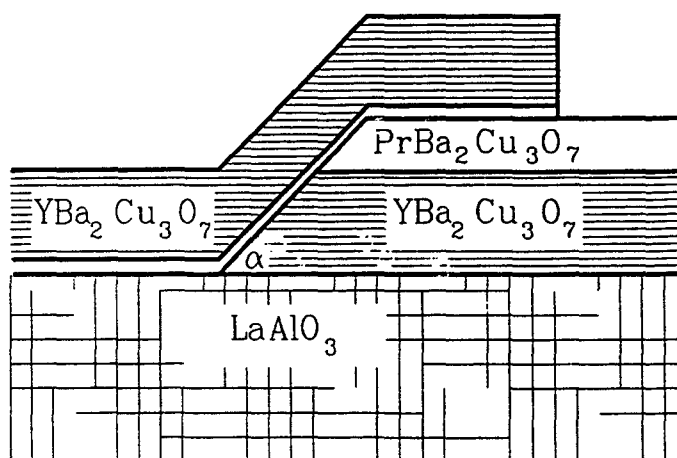


Abb. 72 Schematische Darstellung der Josephson-Rampenkontakte mit $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Barriere nach Faley et al. [163].

7.6.2. Chemisch geätzte Rampenkontakte

Aufgrund der guten Isolationseigenschaften von BaTbO_3 und dem hohen Maß an chemischer Kompatibilität wurde BaTbO_3 sowohl als Isolation als auch als Tunnelbarriere in Rampenkontakten verwendet. Nach der Deposition einer 100 nm dicken $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Schicht und einer 120 nm dicken BaTbO_3 -Schicht erfolgte die chemische Ätzung in 0,3 prozentiger Brom-Ethanol-Lösung. Für diese Doppelschicht betrug die Ätzzeit etwa 2,5 Minuten, wobei anschließend mit einem Ohmmeter auf dem Substrat überprüft worden ist, ob sich die Doppelschicht tatsächlich ganz abgeätzt hat. Zudem erfolgte eine visuelle Kontrolle mit einem optischen Mikroskop bei 1000facher Vergrößerung.

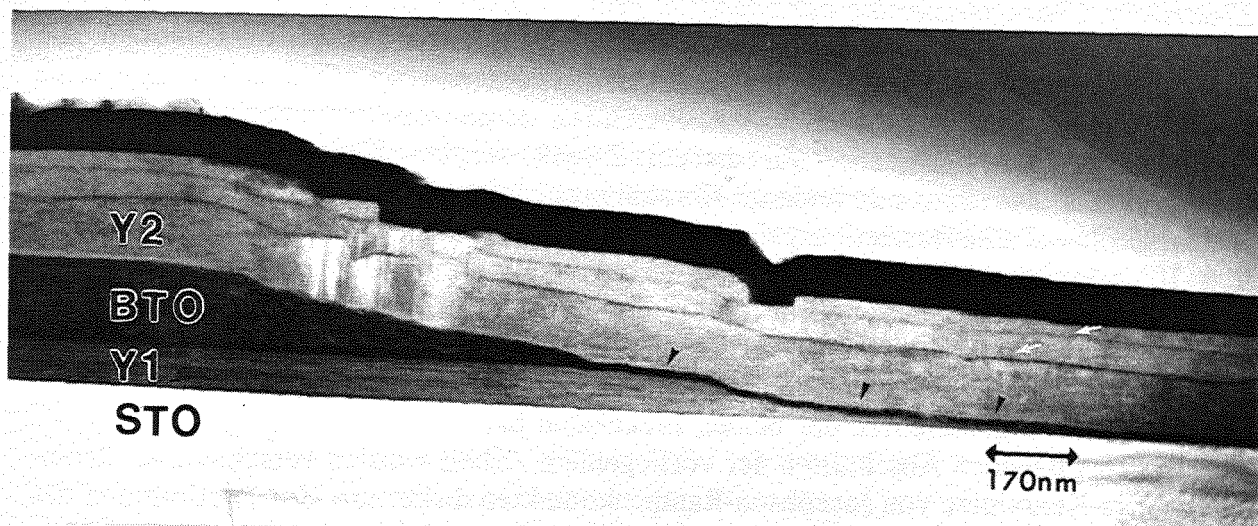


Abb. 73 Elektronenmikroskopische Aufnahme der chemisch geätzten Rampe. Die untere Elektrode ist mit "Y1" und die obere Elektrode mit "Y2" bezeichnet. Die Isolation aus BaTbO_3 ist durch "BTO" markiert. Die schwarzen Pfeile geben den Verlauf der BaTbO_3 -Barriere an. Als Substrat wurde SrTiO_3 abgekürzt mit "STO", verwendet.

Mikrostrukturelle Untersuchung der chemisch geätzten Rampe

Abb. 73 zeigt eine elektronenmikroskopische Aufnahme einer chemisch geätzten Rampe. Die einzelnen Schichten sind an ihrem Kontrast gut zu erkennen. Mit "Y1" in Abb. 73 ist die untere und mit "Y2" die obere Elektrode aus $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ gekennzeichnet. Die BaTbO_3 -Isolationsschicht ist mit "BTO" beschriftet. Die schwarzen Pfeile markieren die 10 nm dicke BaTbO_3 -Barriere. Die Barriere ist nach der chemischen Ätzung auch auf die Isolationsschicht aus BaTbO_3 deponiert worden, kann aber als solche, da es sich um die gleichen Materialien handelt, nicht mehr getrennt beobachtet werden. Die Ätzrampe bestehend aus der unteren $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Schicht (Y1) und der Isolationsschicht (BTO) zeigt keinen gleichmäßigen Verlauf. Es lassen sich drei Bereiche der Rampe erkennen. Der obere Bereich der Rampe, welcher durch die Isolationsschicht gegeben ist, weist einen Winkel von etwa 12° auf. Es fallen deutlich die hellen Bereiche in der darüberliegenden $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Schicht auf. Es handelt hierbei sich um a-Achsen-orientierte Bereiche in der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Schicht [164], die nur in diesem Teil der Rampe beobachtet worden sind. Bis auf diese Bereiche sind die $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Schichten c-Achsen-orientiert aufgewachsen. Im mittleren Teil verläuft die Barriere nahezu parallel zur Substratoberfläche. Mit anderen Worten, dieser Teil der unteren $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Schicht, der etwa 200 nm lang ist, wurde während der Ätzung praktisch nicht angeätzt. Der untere Teil der Rampe zeigt den flachen Verlauf wie er von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ für dieses Ätzverfahren bekannt ist. Obwohl also die Rampe die geschilderte Struktur aufweist, war die 10 nm BaTbO_3 -Barriere zwischen unterer und oberer $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Schicht geschlossen. Über der mit Y1 bezeichneten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Schicht befinden sich zwei dünne BaTbO_3 -Schichten, jeweils mit einem weißen Pfeil markiert, welche durch weitere $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Schichten getrennt sind. Das Schichtpaket wird durch eine Pt-Schicht abgeschlossen, welche sich durch den dunklen Kontrast deutlich vom darunterliegenden Schichtpaket abhebt.

Elektrische Charakterisierung der chemisch geätzten Rampenkontakte

Aufgrund der vielen Prozeßschritte für die Herstellung dieser Josephson-Kontakte, die im *Kapitel 3* dargestellt sind, wurde zunächst untersucht, inwieweit damit eine schädigende Wirkung auf die supraleitenden Eigenschaften von Grund- und Deckelektrode verbunden ist. Zu diesem Zweck wurden Kontakte ohne Barriere hergestellt, die aber sonst alle anderen Herstellungsschritte durchliefen. Für $5\text{ }\mu\text{m}$ breite Kontakte ohne Tunnelbarriere ergab sich bei 77 K eine kritische Stromdichte zwischen $1 \times 10^6\text{ A/cm}^2$ und $2 \times 10^6\text{ A/cm}^2$. Hierbei wurde als für den Stromtransport relevante Fläche das Produkt aus Schichtdicke und Kontaktbreite verwendet, was dem Stromtransport in der a-b-Ebene von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ Rechnung trägt. Aufgrund der hohen kritischen Ströme ist sichergestellt, daß der Prozeß nur eine geringe Schädigung auf die supraleitenden Eigenschaften der beiden Elektroden hat.

In den folgenden Abschnitten der vorliegenden Arbeit werden verschiedene Strom-Spannungs-Kennlinien von Josephson-Rampenkontakten diskutiert. Zur Bestimmung des $I_C R_N$ -Produktes, *Kapitel 2*, wurde der kritische Strom I_C direkt an der Kennlinie abgelesen. Das R_N wurde durch Einstrahlung von Mikrowellen bestimmt. Wählt man die eingestrahlte Leistung der Mikrowellen hoch genug, wird die Supraleitung unterdrückt und die Strom-Spannungs-Kennlinie eines Josephson-Kontaktes geht in eine Gerade über, deren Steigung den normalleitenden Widerstand R_N der Tunnelbarriere angibt. Alle in dieser Arbeit genannten Werte für das R_N wurden auf diese Weise bestimmt. Das $I_C R_N$ -Produkt erhält man dann unmittelbar aus dem Produkt von kritischem Strom I_C und dem Widerstand R_N .

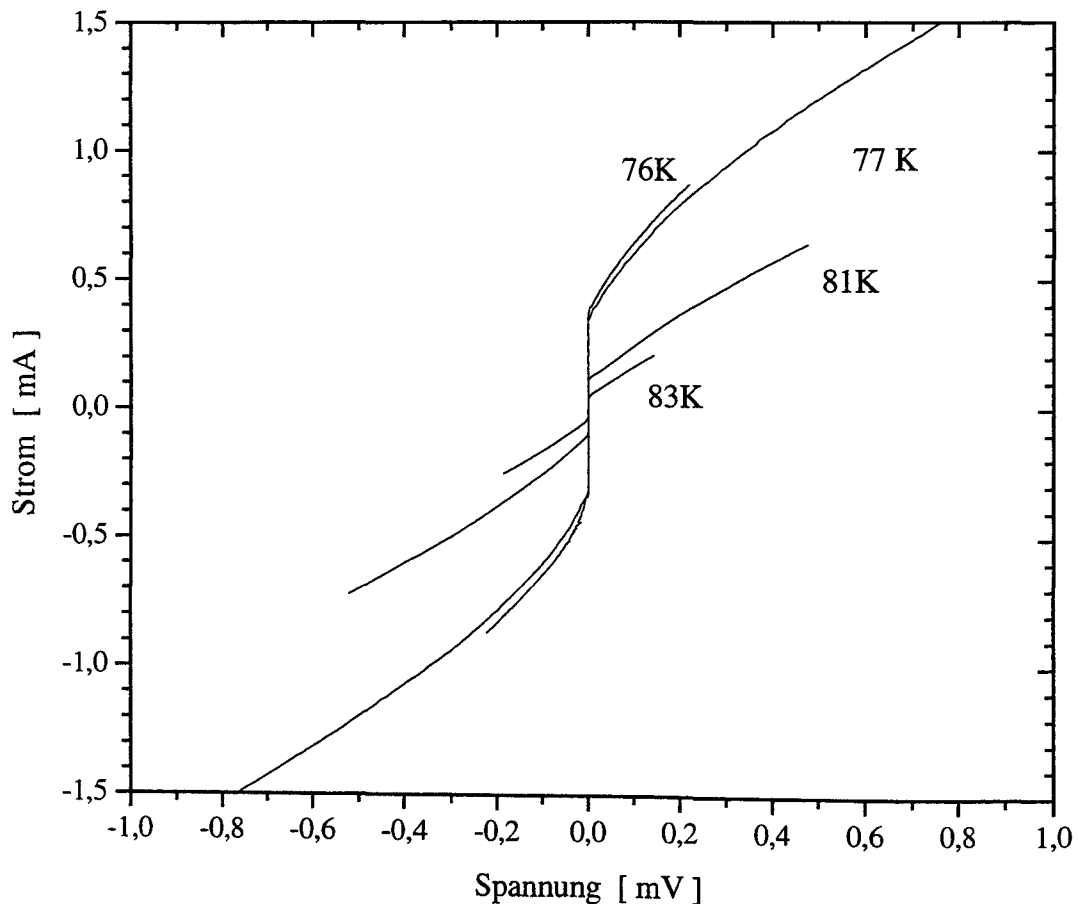


Abb. 74 Strom-Spannungs-Kennlinien eines chemisch geätzten, $5\text{ }\mu\text{m}$ breiten Josephson-Rampenkontakts für verschiedene Temperaturen.

Für $2\text{ }\mu\text{m}$ breite Rampenkontakte mit einer 4 nm dicken BaTbO_3 -Barriere wurden relativ hohe supraleitende Ströme gemessen. Der kritische Strom betrug typischerweise 1 mA bei 77 K , was zu einer Stromdichte von $4 \times 10^5\text{ A/cm}^2$ führte. Die Kennlinien wiesen eine starke positive Krümmung auf, was auf "flux-flow"-Verhalten [165] des Kontaktes hindeutet. Bei keinem Kontakt mit einer Barrierendicke von 4 nm wurden Shapiro-Stufen beobachtet. In weiteren Experimenten wurde die Barrierendicke auf 10 nm erhöht. Abb. 74 zeigt Kennlinien eines solchen Kontaktes bei verschiedenen Temperaturen.

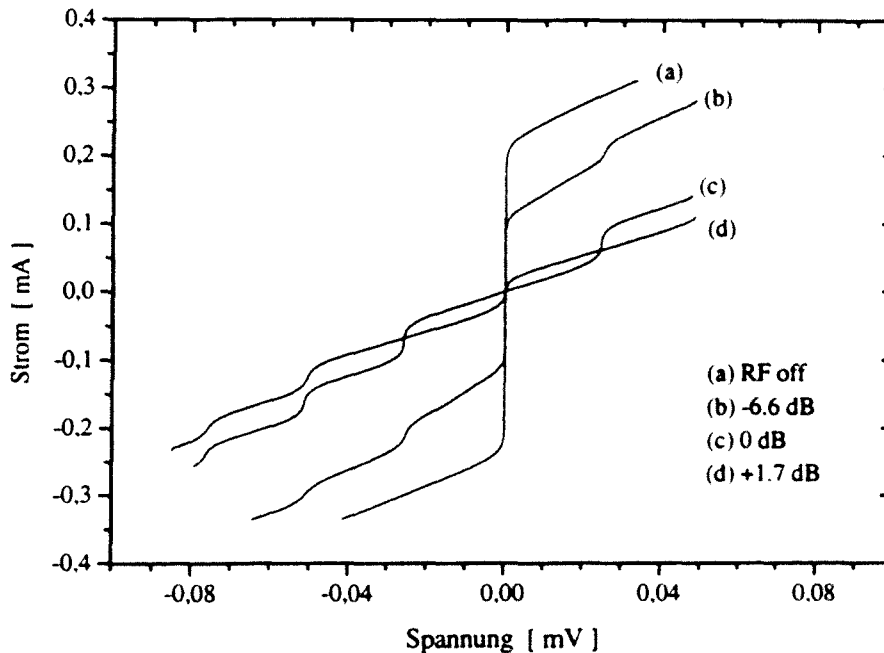


Abb. 75 Die mit zunehmender Leistung der eingestrahnten Mikrowellen oszillierenden Shapiro-Stufen eines $5\text{ }\mu\text{m}$ breiten Josephson-Rampenkontakts bei 77 K , $f = 12,2\text{ GHz}$.

An solchen Kontakten konnten bei Einstrahlung von Mikrowellen Shapiro-Stufen in den Strom-Spannungs-Kennlinien beobachtet werden. In Abb. 75 ist die Amplitudenoszillation der Shapiro-Stufen mit zunehmender Leistung der Mikrowellen bei einer Temperatur von 77 K dargestellt. Hierbei nimmt die Leistung der eingestrahnten Mikrowellen bei einer gleichbleibenden Frequenz von $f = 12,2\text{ GHz}$, ausgehend von Kurve (a) ohne Einstrahlung von Mikrowellen, kontinuierlich für die Kurven (b) bis (d) zu. Der kritische Strom ohne Einstrahlung von Mikrowellen, Kurve (a), beträgt $I_c = 0,22\text{ mA}$. Wird mit der Einstrahlung der Mikrowellen begonnen, Kurve (b), zeigt sich, daß der kritische Strom abnimmt, und gleichzeitig die ersten Shapiro-Stufen bei den ganzzahligen Vielfachen von $hf/2e = 25\text{ }\mu\text{V}$ gebildet werden, was in Kapitel 2 beschrieben ist. Die Stufen stellen zusätzliche supraleitende Ströme in der Kennlinie dar. Bei einer weiteren Erhöhung der Mikrowellenleistung, Kurve (c), verschwindet der kritische Strom bei $U = 0\text{ V}$, mit anderen Worten, die nullte Shapiro-Stufe verschwindet, während der kritische Strom der beiden benachbarten Stufen bei $\pm 25\text{ }\mu\text{V}$ maximal ist. In Kurve (d) ist die Mikrowellenleistung so weit erhöht worden, daß die beiden ersten Stufen, also die Stufen bei $\pm 25\text{ }\mu\text{V}$ verschwinden, jetzt erreicht die nullte Shapiro-Stufe eine maximale Höhe.

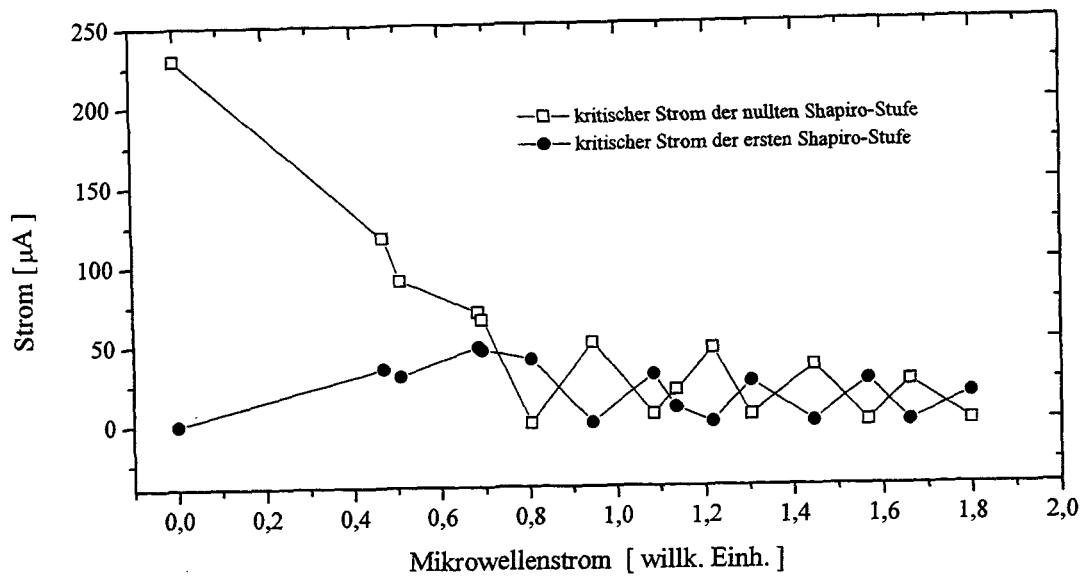


Abb. 76 Extremalwerte der nullten und ersten Shapiro-Stufe eines chemisch geätzten Josephson-Kontakts in Abhängigkeit vom eingestrahlichten Mikrowellenstrom der Frequenz 14,5 GHz.

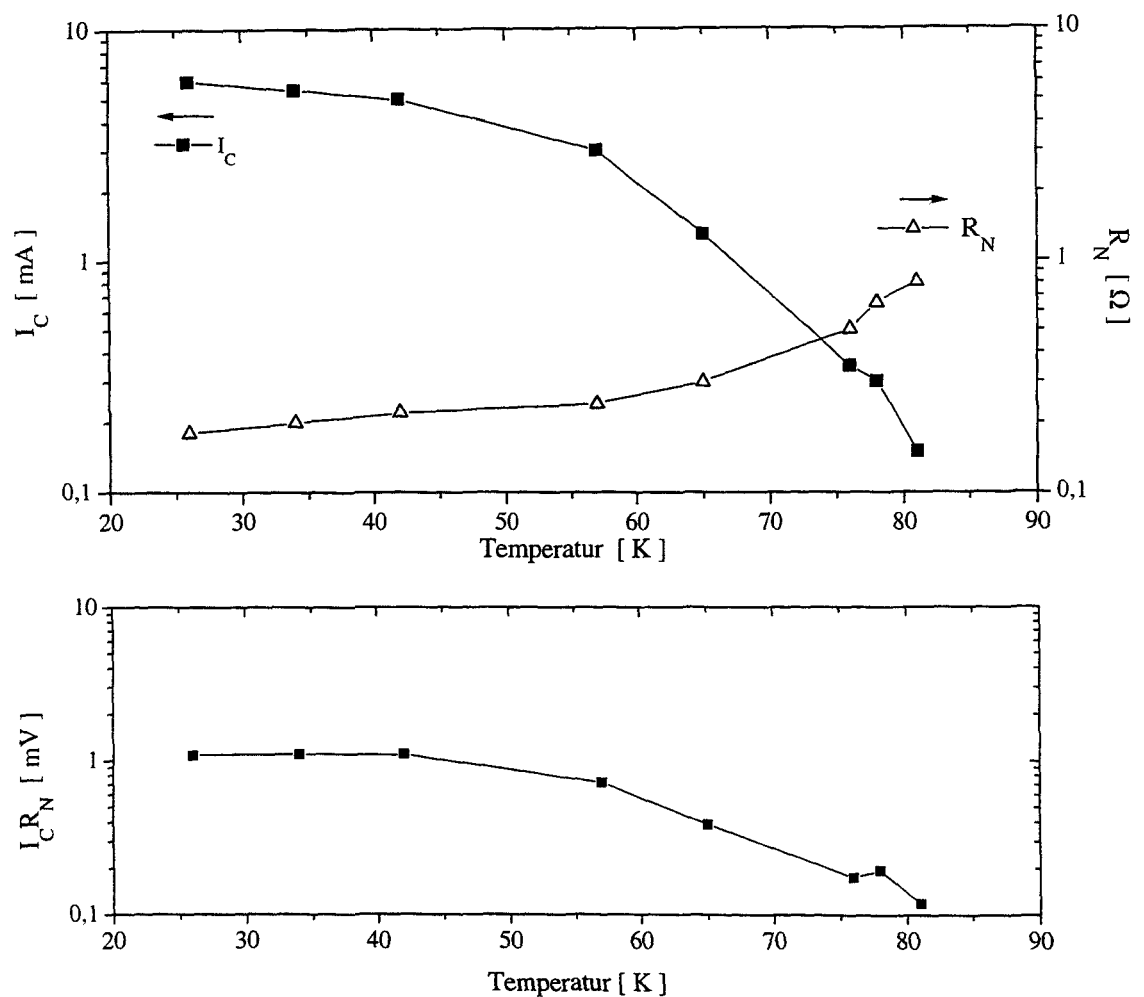


Abb. 77 Temperaturverlauf des kritischen Stromes, des normalleitenden Widerstands und des $I_C R_N$ -Produkts von chemisch geätzten Josephson-Rampenkontakten.

Abb. 76 stellt die Oszillationen der nullten und ersten Shapiro-Stufen in Abhängigkeit vom eingestrahnten Mikrowellenstrom dar. Dabei wurde anhand von Kennlinien wie sie in Abb. 75 dargestellt sind, die Leistung der eingestrahnten Mikrowellen so eingestellt, daß die Höhe der nullten und ersten Shapiro-Stufe Extremalwerte annahm, d. h. entweder waren sie maximal, oder sie waren nicht mehr zu erkennen. Es sind deutlich die zueinander entgegengesetzt verlaufenden Oszillationen von nullter und erster Shapiro-Stufe zu erkennen. Bei jedem Verschwinden der nullten Stufe ist die erste Stufe maximal und umgekehrt. Aus dem Verhältnis von kritischem Strom I_C ohne Mikrowelleneinstrahlung und des maximalen Stromes der ersten Shapirostufe I_1 , das etwa $I_C/I_1 = 5$ beträgt, ergibt sich nach dem RSJ-Modell [166] gemäß $I_C R_N \approx (2I_C/I_1)h f / 2e$ ein $I_C R_N$ -Produkt von 0,25 mV bei 78 K. Dieser aus der Oszillation der Shapiro-Stufen bestimmte Wert stimmt gut mit dem Wert des $I_C R_N$ -Produkts von 0,2 mV überein, der aus der Strom-Spannungs-Kennlinie dieses Josephson-Kontakts bestimmt worden ist.

In Abb. 77 sind typische Werte für den normalleitenden Widerstand R_N , dem kritischen Strom I_C und das $I_C R_N$ -Produkt für diesen Kontakttyp in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, daß der Widerstand R_N mit der Temperatur abnimmt. Die Zunahme des $I_C R_N$ -Produktes mit sinkender Temperatur beruht daher allein auf die entsprechende Zunahme des kritischen Stromes. Das $I_C R_N$ -Produkt beträgt bei 25 K etwa 1 mV. Aufgrund der quasi-planaren Anordnung dieser Josephson-Rampenkontakte ist die Untersuchung der Magnetfeldabhängigkeit des kritischen Stromes schwierig, da die Barriere von den supraleitenden Elektroden gut vor Magnetfeldern abgeschirmt wird [163]. Für die experimentell zur Verfügung stehenden Magnetfelder mit einer Feldstärke von einigen Gauss konnte keine Unterdrückung des kritischen Stromes bei den Rampenkontakten festgestellt werden.

7.6.3. Ionengeätzte Rampenkontakte

In einer Zusammenarbeit mit Cornelia Horstmann (Institut für Schicht- und Ionentechnik, Forschungszentrum Jülich) wurde $BaTbO_3$ als Barriere in Josephson-Rampenkontakten verwendet, deren Rampen mittels Ionenätzen hergestellt worden sind. Hierzu wurde eine Doppelschicht bestehend aus 200 nm $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ und 200 nm $SrTiO_3$ auf einem $SrTiO_3$ -Substrat deponiert. Die Herstellung dieser Doppelschicht erfolgte mittels Laserdeposition. Anschließend wurde die Grundelektrode mittels Ionenstrahlätzen strukturiert [167], wobei die verwendeten Ar-Ionen mit 250 eV beschleunigt wurden. Unmittelbar nach dem Ionenstrahlätzen wurde die Rampe nur wenige Sekunden lang in einer 0,1 prozentigen Brom-Ethanol-Lösung gelegt, wodurch die Rauigkeit der Rampe verbessert wurde [168]. Anschließend ist die 10 nm dicke $BaTbO_3$ -Barriere und die etwa 150 nm dicke $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ -Deckelektrode mit Hochdruckputtern hergestellt worden. Die Strukturierung der Deckelektrode erfolgte ebenfalls mit Ionenätzen.

Von C. Horstmann wurden solche Rampen benutzt um Josephson-Kontakte mit $PrBa_2Cu_{3-z}Ga_zO_{7-x}$ -Barriere herzustellen [168]. Für diesen Kontakttyp, also für einen mit Ionen geätzten Rampenkontakt, dessen Barriere aus $PrBa_2Cu_{3-z}Ga_zO_{7-x}$ bestand, sind ebenfalls Untersuchungen mit Transmissionselektronenmikroskopie durchgeführt worden. Dabei zeigte sich ein gleichmäßiger Rampenverlauf mit einem Winkel von etwa 25° . Allerdings wurden in der oberen Elektrode aus $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ in der Nähe der Barriere a-Achsen-orientierte Bereiche beobachtet [169].

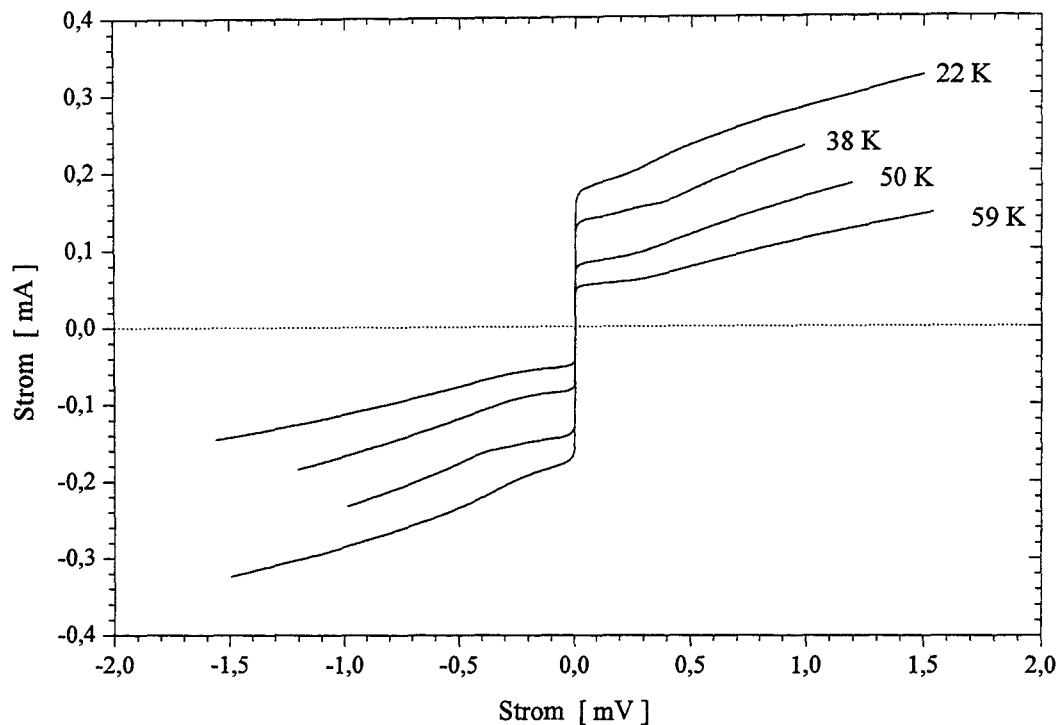


Abb. 78 Strom-Spannungskennlinien von ionengeätzten Josephson-Rampenkontakten einer Breite von $4 \mu\text{m}$.

Elektrische Charakterisierung der mit Ionen geätzten Rampenkontakte

Es wurden Kontaktbreiten von $2, 4, 6, 8$ und $10 \mu\text{m}$ untersucht, wobei die $2 \mu\text{m}$ breiten Kontakte bis zu einer Temperatur von $4,2 \text{ K}$ nicht supraleitend waren. Abb. 79 zeigt den Verlauf von Strom-Spannungs-Kennlinien für einen $4 \mu\text{m}$ breiten Kontakt bei unterschiedlichen Temperaturen.

Abb. 79 zeigt den Temperaturverlauf des R_N für Kontakte unterschiedlicher Breite. Für jede Kontaktbreite sind exemplarisch die Werte von zwei Kontakten angegeben. Es ist deutlich erkennbar, daß das R_N für alle Kontakte mit sinkender Temperatur abfällt. Typische R_N -Werte liegen bei 65 K im Bereich zwischen 2Ω und 6Ω , während bei $4,2 \text{ K}$ Werte zwischen $0,2 \Omega$ und 2Ω gemessen wurden. Die Abnahme des R_N mit der fallender Temperatur ist für die $8 \mu\text{m}$ und $10 \mu\text{m}$ breiten Kontakte größer als für die $4 \mu\text{m}$ und $6 \mu\text{m}$ breiten Kontakte.

Nach den Ausführungen im *Kapitel 2* sollte der Barrierenwiderstand umgekehrt proportional zur Kontaktbreite sein. Diese Relation ist zumindest tendenziell, bis auf die $8 \mu\text{m}$ breiten Kontakte, erfüllt. So nimmt das R_N für die $4 \mu\text{m}$ breiten Kontakte bei 65 K Werte von etwa 2Ω bis 4Ω an, die $6 \mu\text{m}$ breiten Kontakte zeigen Werte zwischen 1Ω bis 2Ω und die $10 \mu\text{m}$ breiten Kontakte haben typische Werte von etwa 1Ω . Im Gegensatz dazu zeigten die kritischen Ströme deutliche Schwankungen, die für eine Kontaktbreite durchaus 100% betragen konnten. Der Verlauf von I_C , R_N und $I_C R_N$ in Abhängigkeit von der Temperatur zeigt Abb. 80 für zwei $6 \mu\text{m}$ breite Kontakte. Bei 65 K wurden für das $I_C R_N$ -Produkt Werte zwischen $80 \mu\text{V}$ und $120 \mu\text{V}$ gemessen. Bei $4,2 \text{ K}$ waren die Werte aufgrund der temperaturbedingten Zunahme des kritischen Stromes deutlich größer und lagen zwischen $0,5 \text{ mV}$ und 1 mV .

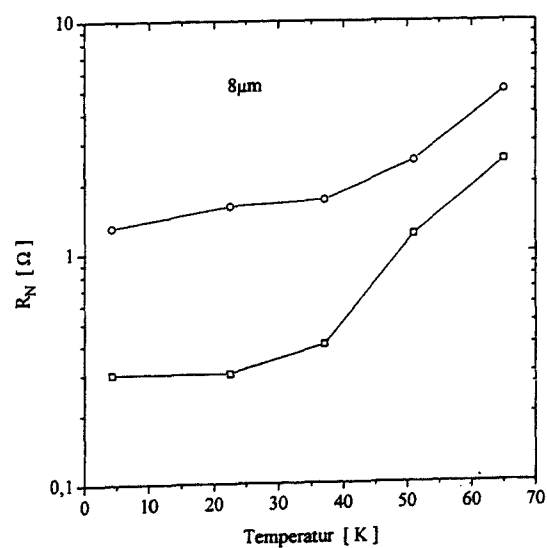
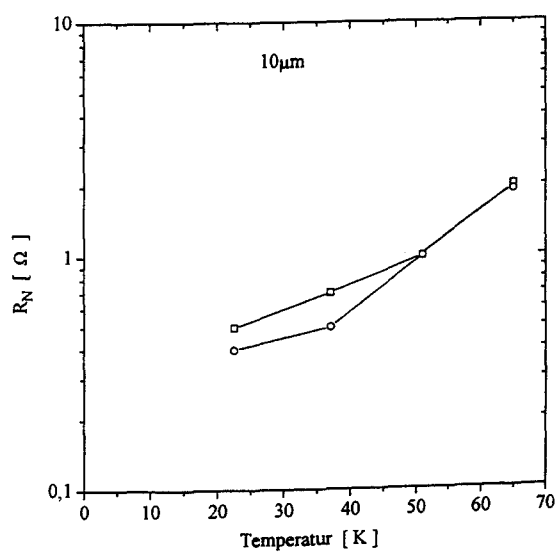
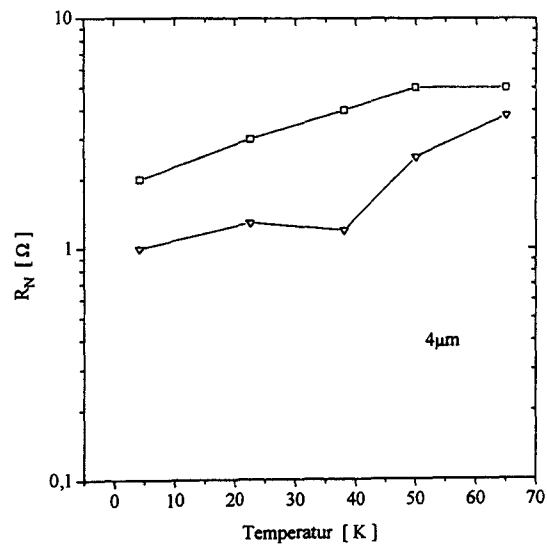
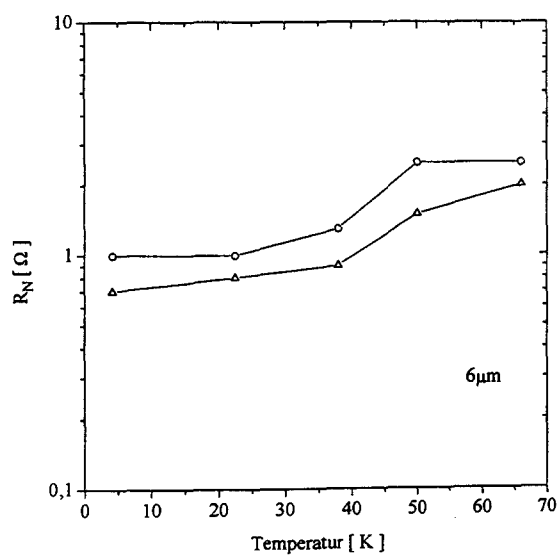


Abb. 79 Temperaturverlauf des normalleitenden Widerstands für ionengeätzte Josephson-Rampen-Kontakten verschiedener Breite. (a) $6\mu\text{m}$, (b) $4\mu\text{m}$, (c) $10\mu\text{m}$ und (d) $8\mu\text{m}$.

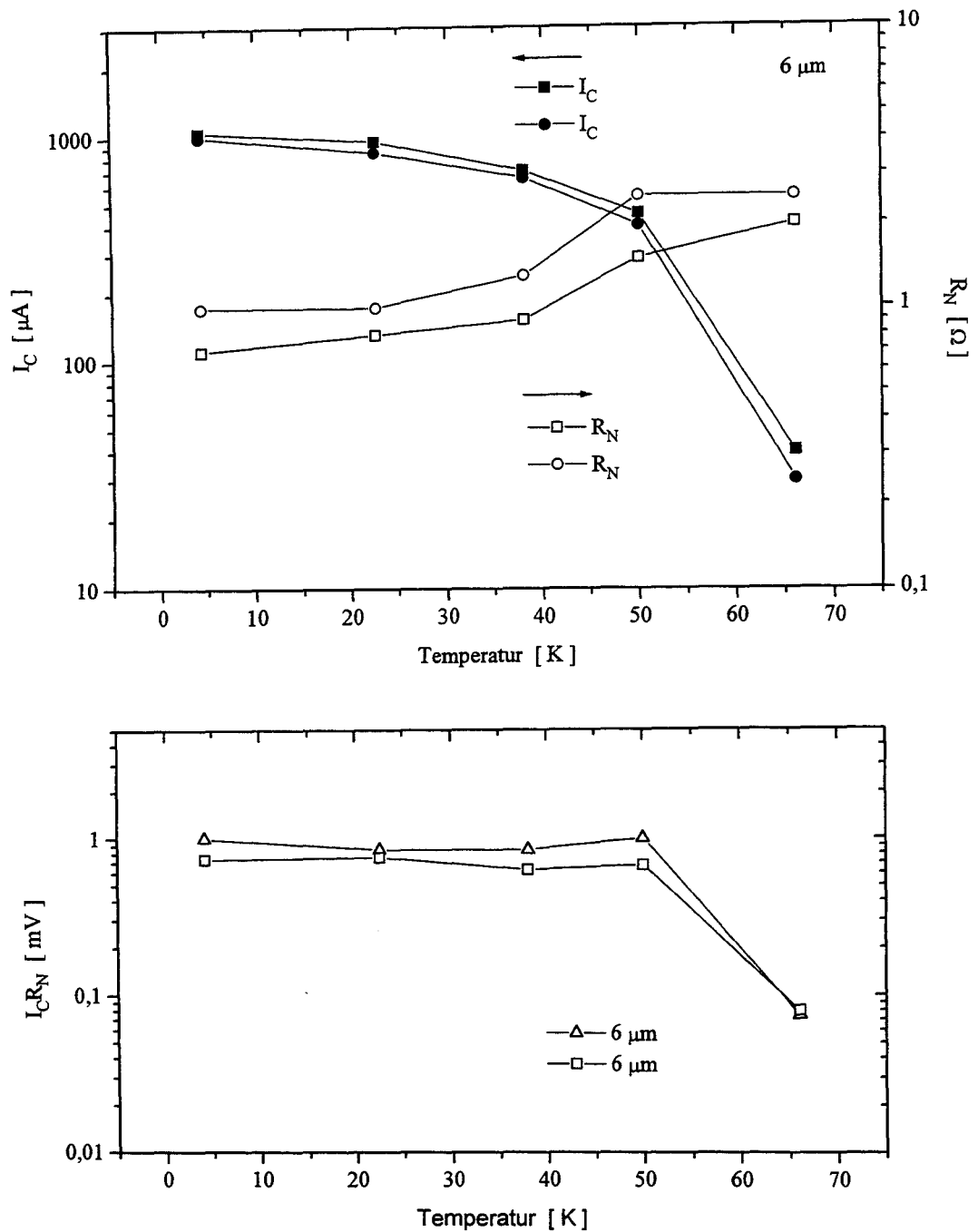


Abb. 80 Temperaturverlaufs des kritischen Stroms, des normalleitenden Widerstands und der charakteristischen Spannung eines $6 \mu m$ breiten ionengeätzten Josephson-Rampenkontakts.

An den ionengeätzten Rampenkontakten wurden bei einer Einstrahlung von Mikrowellen mit einer maximal zur Verfügung stehenden Frequenz von 20 GHz keine Shapiro-Stufen in den Strom-Spannungs-Kennlinien beobachtet. Mit Magnetfeldern, deren Feldstärke maximal einige Gauss betrug, konnte der kritische Strom nicht unterdrückt werden.

Der Verlauf des kritischen Stromes mit der Temperatur

In Abb. 81 ist der temperaturabhängige Verlauf des kritischen Stromes für die Kontakte unterschiedlicher Breite dargestellt, eingetragen sind ebenfalls die Ergebnisse für die chemisch geätzten Kontakte. Hierbei ist für jeden Kontakt der kritische Strom normiert auf dem Wert bei 4,2 K dargestellt, also $i_c = I_c(T) / I_c(4,2 \text{ K})$. Entsprechend ist die Temperatur auf die Sprungtemperatur normiert worden, d. h. $t = T / T_c$. Aufgrund dieser Normierung enden alle Kurven für $i_c = 1$ an einem Punkt. Für $t = 1$ sind keine Messungen angegeben, da alle Kontakte etwa 2 K bis 5 K unterhalb der Sprungtemperatur gemessen worden sind. Die normierte Darstellung ist gewählt worden, um die Kontakte trotz ihrer Schwankungen in den kritischen Strömen vergleichen zu können. Zudem ist auf diese Weise ein Vergleich mit den Ergebnissen anderen Arbeitsgruppen möglich.

Sicher kann nicht von einem einheitlichen Kurvenverlauf in Abb. 81 gesprochen werden, trotzdem lassen sich gewisse Gemeinsamkeiten erkennen. Die $i_c(t)$ -Werte werden durch den eingezeichneten linearen Verlauf ganz gut beschrieben. Auffällig ist, daß für alle Kontakte die Werte für i_c bei $t = 0,3$ zum Teil deutlich oberhalb des Wertes liegen, wie er sich für einen linearen Verlauf ergibt. Zwar werden im Bereich von $0,7 < t < 0,9$ einige Kontakte durch einen quadratischen Verlauf, $i_c = (1 - t)^2$, recht gut beschrieben. Für tiefere Temperaturen zeigt sich jedoch eine deutliche Diskrepanz zwischen den gemessenen Werten und einem quadratischen Verlauf.

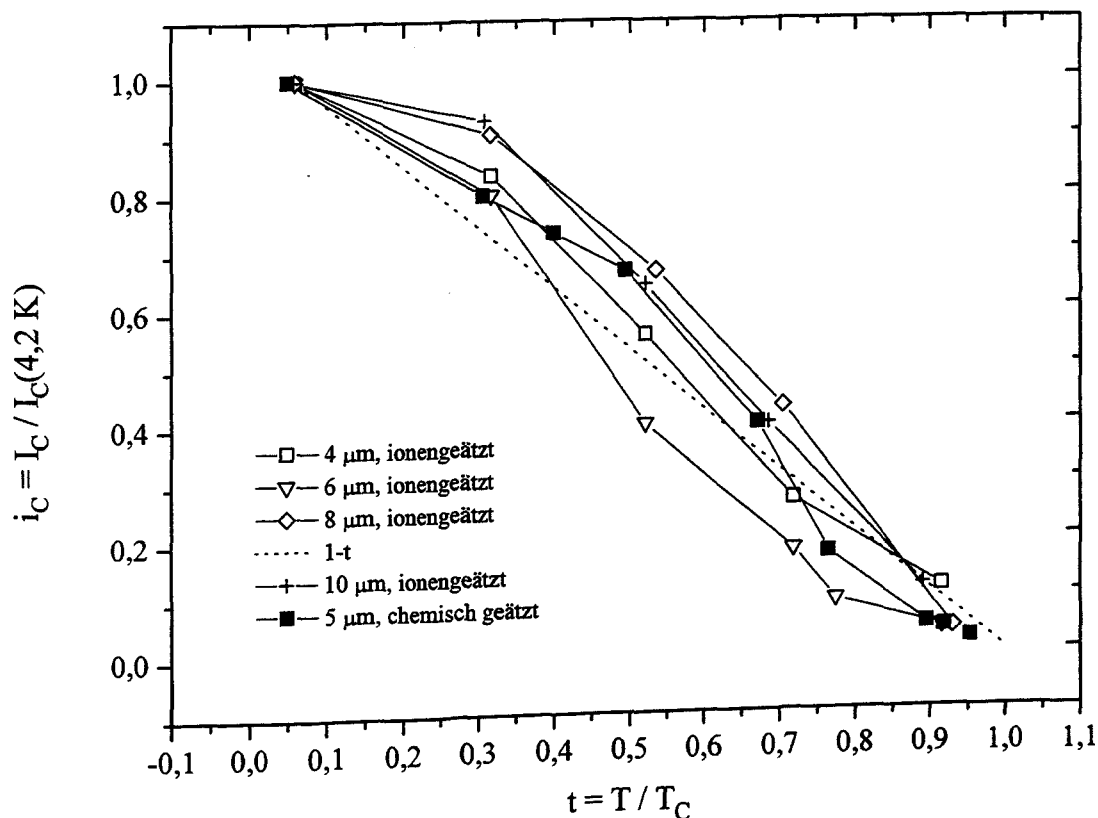


Abb. 81 Temperaturverlauf des kritischen Stromes für unterschiedliche Fosephson-Rampenkontakte (+, ∇ , \square und \diamond ionengeätzt, \blacksquare chemisch geätzt).

7.6.4. Der Grenzflächenwiderstand

Der normalleitende Widerstand R_N der Tunnelbarriere ist für beide Kontakttypen kleiner als 10Ω , desweiteren nimmt er für beide Kontakttypen mit sinkender Temperatur deutlich ab. Es soll nun der Widerstand der BaTbO_3 -Barriere aus dem spezifischen Widerstand von BaTbO_3 , wie er in den Leiterbahnüberkreuzungen gemessen wurde, abgeschätzt werden. Es gilt für den Widerstand R_T der Barriere

$$R_T = \rho \frac{d}{A} \quad (4)$$

dabei ist ρ der spezifische Widerstand des Barrierenmaterials, A ist die Kontaktfläche und d gibt die Barrierendicke an.

Für die folgende Abschätzung ist zwar die Konatktgeometrie bekannt, allerdings nicht die Stromrichtung durch die Barriere. Es sollen deshalb bei der Berechnung von R_T für Rampenkontakte zwei Grenzfälle betrachtet werden.

Fall a: der Strom fließt entlang der a-b-Ebene.

Die für die Berechnung des Barrierenwiderstands R_T relevante Kontaktfläche ist das Produkt aus Dicke h der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Grundelektrode und der Kontaktbreite w . Aufgrund der flachen Rampe ergibt sich entlang der a-b-Ebene eine Barrierendicke von $d/\sin(\alpha)$, wobei d die Barrierendicke senkrecht zur Rampe ist. Daraus erhält man für den Widerstand R_T der Barriere

$$R_T = \frac{\rho d}{(wh)\sin\alpha} \quad (5)$$

ρ ist der spezifischer Widerstand des Barrierenmaterials.

Fall b: der Strom fließt entlang der c-Achse

Die Kontaktfläche ergibt sich aus $wh/\sin(\alpha)$, die Barrierendicke zu $d/\cos(\alpha)$. Für einen Stromtransport entlang der c-Achse ergibt sich der Barrierenwiderstand daher zu

$$R_T = \frac{(\rho d)\sin\alpha}{(wh)\cos\alpha} \quad (6)$$

Für einen spezifischen Widerstand des Barrierenmaterials BaTbO_3 von $\rho = 1 \text{ M}\Omega\text{cm}$, dieser Wert wurde in den Leiterbahnüberkreuzungen bei etwa 180 K gemessen, einer Kontaktbreite von $w = 5 \mu\text{m}$, einer Dicke der Grundelektrode von $h = 150 \text{ nm}$ und einer Barrierendicke $d = 10 \text{ nm}$ ergeben sich bei einem Rampenwinkel von 5° Werte

von $R_T = 2 \times 10^9 \Omega$ (Fall a) und $R_T = 1 \times 10^7 \Omega$ (Fall b). Der zu erwartende Widerstand der Barriere ist also auf jeden Fall um mehrere Größenordnungen größer als der tatsächlich gemessene Wert von $0,6 \Omega$ bei 77 K. Auch das Temperaturverhalten des R_N , das metallisches Verhalten zeigt, steht im krassen Widerspruch zu dem Temperaturverhalten des spezifischen Widerstandes von BaTbO_3 .

Der Grenzflächenwiderstand R_B ist als Differenz zwischen dem theoretischen Wert R_T für den Barrierenwiderstand und dem tatsächlich gemessenen Wert definiert. Im vorliegenden Fall ist diese Vorgehensweise nicht möglich, da der gemessene Barrierenwiderstand sehr viel kleiner als der zu erwartende Barrierenwiderstand R_T ist. Für den Grenzflächenwiderstand kann aber ein oberer Grenzwert berechnet werden, wenn man den gemessenen Wert für das R_N ganz als Grenzflächenwiderstand interpretiert. Es wird der spezifische Grenzflächenwiderstand ρ_B eingeführt mit $\rho_B = R_B A$, wobei A die Kontaktfläche ist.

Auch für ρ_B sollen die beiden Grenzfälle für einen Stromfluß in a-b-Ebene (Fall a) und einen Stromfluß in c-Richtung (Fall b) unterschieden werden. Es ergeben sich mit $\rho_B = R_N A$ für eine obere Grenze des spezifischen Grenzflächenwiderstandes Werte zwischen $5 \times 10^{-9} \Omega\text{cm}^2$ (Fall a) und $1 \times 10^{-7} \Omega\text{cm}^2$ (Fall b).

6. Diskussion

Bei der Auswahl von BaTbO_3 für die Untersuchung in heteroepitaktischen Schichtsystemen mit $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ waren zwei Eigenschaften dieses Materials von großer Bedeutung, nämlich seine chemische Zusammensetzung und die relativ große Gitterfehlpassung zu $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Beide Eigenschaften sollen kurz erläutert werden.

BaTbO_3 enthält mit Barium, Sauerstoff und Terbium nur chemische Elemente, die entweder als solche in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ enthalten sind, oder in relativ hohen Konzentrationen zu $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ beigefügt werden können, ohne daß damit, wie im *Kapitel 1* erläutert ist, ein deutlicher Abfall der Sprungtemperatur einhergeht. Wie anhand von Untersuchungen an $\text{Y}_{1-z}\text{Tb}_z\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ sowohl an Massivproben, als auch an Dünnschichten festgestellt wurde, kann die Tb-Konzentration bis zu $z = 0,5$ betragen, ohne daß damit die Sprungtemperatur erkennbar absinkt. BaTbO_3 besteht also nur aus Ionen, die bei einer Substitution in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, die Sprungtemperatur praktisch nicht absenken. Damit verfügt diese Verbindung über ein deutlich höheres Maß an ionischer Kompatibilität mit $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ als die meisten bisher verwendeten Isolations- und Barrierenmaterialien in Hochtemperatursupraleiter-Bauelementen, wie beispielsweise SrTiO_3 , LaAlO_3 , MgO , CeO_2 oder $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$.

Im Vergleich zu vielen anderen Perowskiten hat BaTbO_3 eine mit $4,3 \text{ \AA}$ relativ große Gitterkonstante, die dadurch verursacht wird, daß auf dem B-Platz der Perowskitstruktur, also auf dem Platz der von einem Sauerstoffoktaeder umgeben ist, mit Terbium ein relativ großes Ion sitzt. Für ein gewünschtes c-Achsen-Wachstum von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ergibt sich so eine Gitterfehlpassung von 10 %. Von den häufig verwendeten Substratmaterialien haben nur wenige eine ähnlich große Gitterfehlpassungen. Zwei dieser Materialien sind Yttrium-stabilisiertes Zirkonoxid, kurz YSZ, und MgO . Bei YSZ mit einem Gitterparameter von $5,14 \text{ \AA}$ beträgt die Gitterfehlpassung 20 %. Durch eine Rotation in der Basalebene um 45° läßt sich der Gitterparameterunterschied auf 4 % reduzieren. Diese Orientierung ist folglich auch oft für das Wachstum von c-Achsen-orientierten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ auf YSZ beobachtet worden, beispielsweise von Garrison et al. [170] und Alarco et al. [171]. Für MgO mit einem Gitterparameter von $4,18 \text{ \AA}$ beträgt die Gitterfehlpassung 9%, und ist damit etwas kleiner als die Gitterfehlpassung von BaTbO_3 mit $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Für ein Wachstum von c-Achsen-orientiertem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ auf MgO sind verschiedene Verdrehungen in der Ebene beobachtet worden. Typische Rotationswinkel von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ gegenüber MgO sind 45° , 27° , 16° und 9° [172,173]. Shin et al. [174] geben an, daß etwa 80-90 % der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Schicht unverdreht auf MgO , der Rest des Films verdreht aufwächst, und zwar im wesentlichen um 45° gegenüber dem Substrat.

Aufgrund dieser Erfahrungen mit Substraten, deren Gitterfehlpassung sehr groß ist, waren für BaTbO_3 ähnliche Schwierigkeiten zu vermuten gewesen. Fehlpassungsversetzungen und *In-plane-Verdrehungen* in der Nähe der Grenzfläche zu BaTbO_3 aufgrund einer lokalen Verspannung der Schicht würden vermutlich den Ordnungsparameter an der Grenzfläche in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ herabsetzen. Der Vorteil der ionischen Kompatibilität würde also mit den Nachteilen einer großen Gitterfehlpassung erkaufte.

Für die in dieser Arbeit hergestellten BaTbO₃-Dünnschichten konnte ein epitaktisches Wachstum guter Qualität sowohl auf MgO-, als auch auf SrTiO₃-Substraten erzielt werden. Sicherlich aufgrund der kleineren Gitterfehlpassung zwischen MgO und BaTbO₃, die 3 % beträgt, wurden auf diesem Substratmaterial mit einer Halbwertsbreite der Rocking-Kurve von 0,07° und einem Minimum-Yield-Wert von 7% bessere Werte erreicht als auf SrTiO₃, dessen Gitterfehlpassung zu BaTbO₃ 9 % beträgt. Auf SrTiO₃ betrug die Halbwertsbreite der Rocking-Kurve 0,1° und das Minimum-Yield 12%.

In den Untersuchungen mit hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie wurden zwei Sorten von Grenzflächen gefunden, die als Typ 1 und Typ 2 bezeichnet wurden. Die Grenzfläche vom Typ 1 zeichnet sich durch eine ca. 1 nm dicke, atomar scharfe Zwischenschicht zwischen YBa₂Cu₃O_{7-x} und BaTbO₃ aus. Diese wirkt wie eine intrinsische, ultradünne Pufferschicht, welche die Gitterfehlpassung zwischen den angrenzenden Materialien durch variable Atomabstände innerhalb ihrer Atomreihen abbaut. Die angrenzenden Schichten sind nahezu frei von Spannungen. In der [110]-Richtung konnten innerhalb der atomar scharfen Zwischenschicht Defekte beobachtet werden, die im Rahmen des Strukturmodells, das schematisch in Abb. 58 dargestellt ist, als Versetzungen interpretiert wurden. Anders verhält es sich bei den Grenzflächen vom Typ 2, bei der deutlich erkennbare, lokalisierte Fehlpassungsversetzungen regelmäßig im Abstand von 4,5 nm an der Grenzfläche auftreten. Da in der Probe, deren BaTbO₃-Schichten bei einer Heizertemperatur von $T_H = 920$ °C deponiert wurden, nur Grenzflächen vom Typ 1 beobachten wurden, während in der Probe, deren BaTbO₃ bei $T_H = 650$ °C aufgewachsen wurden, sowohl Grenzflächen vom Typ 1, als auch vom Typ 2 beobachtet worden sind, kann angenommen werden, daß sich die Grenzfläche vom Typ 1 bevorzugt bei hohen Substrattemperaturen ausbildet. Die Bildsimulationen deuten darauf hin, daß im Falle der Grenzfläche vom Typ 1 eine CuO-Kettenebene von YBa₂Cu₃O_{7-x} auf eine TbO₂-Ebene von BaTbO₃ trifft. Bei der Grenzfläche vom Typ 2 stößt hingegen eine CuO-Kettenebene auf eine BaO-Ebene. Da die YBa₂Cu₃O_{7-x}-Schichten in beiden Proben unter den gleichen Bedingungen hergestellt wurden, liegt die Vermutung nahe, daß die Wachstumstemperatur von BaTbO₃ zunächst festlegt, mit welcher Ebene das Wachstum auf YBa₂Cu₃O_{7-x} beginnt und mit welcher Ebene der Perowskit seine Oberfläche bildet. Bei hoher Temperatur beginnt BaTbO₃ das Wachstum auf YBa₂Cu₃O_{7-x} mit einer TbO₂-Ebene und schließt mit dieser Ebene auch seine Oberfläche ab. Jetzt kann sich die Grenzfläche vom Typ 1 zwischen beiden Materialien ausbilden. Ist die Wachstumstemperatur geringer, kann BaTbO₃ das Wachstum auf YBa₂Cu₃O_{7-x} auch mit einer BaO-Ebene beginnen und seine Oberfläche auch mit dieser Ebene abschließen. Damit kann sich bei niedrigen Temperaturen auch die Grenzfläche vom Typ 2 bilden.

Grenzflächen vom Typ 1 sind bisher zwischen YBa₂Cu₃O_{7-x} und einem anderen Material in der Literatur nicht berichtet worden. In der atomar scharfen Grenzschicht sind die Atome bezüglich der Kristallstruktur der angrenzenden Materialien aus ihren Gleichgewichtslagen stark verrückt, was auf relativ schwache Bindungsverhältnisse in dieser Grenzschicht hindeutet. Vermutlich ist hierfür die Existenz von Tb und Cu in der Grenzschicht verantwortlich. Die Grenzschicht besteht damit aus zwei Kationen, deren Wertigkeiten relativ stark variieren können. Während die Valenz von Kupfer Werte zwischen +1 und +3 annehmen kann, liegt die Valenz für Tb in BaTbO₃ bei +4 und in Y_{1-y}Tb_yBa₂Cu₃O_{7-x} bei +3. Die Variation in der lateralen Position der Atome und der

damit verbundenen Änderung der Bindungsstärke werden also durch Kationen ermöglicht, die in ihrer Wertigkeit sehr variabel sind. Die erforderliche Ladungsneutralität an der Grenzfläche kann durch eine lokale Änderung der Sauerstoffkonzentration ausgeglichen werden, derart, daß in der unmittelbaren Umgebung von Kationen hoher Valenz die Anzahl der Sauerstoffatome entsprechend groß ist. Mit anderen Worten, die große Varianz der Wertigkeiten der beteiligten Kationen, erlaubt eine große Flexibilität der Bindungsverhältnisse in der beobachteten Grenzschicht.

Eine entsprechende Situation findet sich in vielen Hochtemperatursupraleitern, deren Lagenstruktur oftmals Ebenen mit einem variablen Sauerstoffgehalt enthalten, wobei dann die beteiligten Kationen verschiedene Wertigkeiten annehmen können. Diese Ebenen, wie beispielsweise die CuO-Kettenebene in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ und die BiO-Doppelebenen der Bi-Hochtemperatursupraleiter, zeichnen sich durch eine relativ schwache Bindung aus.

Vermutlich ist die Situation in der Grenzfläche vom Typ 1 zwischen BaTbO_3 und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ vergleichbar. Aufgrund der relativ schwachen Bindungsverhältnisse ist der Aufwand an Energie für die Abweichung der Kationen aus den jeweiligen Gleichgewichtslagen der TbO_2 - und der CuO-Kettenebene geringer als die Erzeugung von lokalisierten Fehlpassungsversetzungen und Gitterspannungen.

In der Grenzfläche vom Typ 2 zwischen BaTbO_3 und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ liegt eine andere Situation vor. Die Schichtfolge für diesen Grenzflächentyp ist durch $\text{Y} - \text{CuO}_2 - \text{BaO} - \text{CuO}^* - \text{BaO}^* - \text{TbO}_2 - \text{BaO}$ gegeben, wobei die mit * indizierten Lagen die Grenzfläche markieren. Die BaO^* -Ebene der Grenzfläche kann man, da sie ja in den Kristallstrukturen beider Materialien enthalten ist, als eine gemeinsame Ebene ansehen. Berücksichtigt man zu dem, daß die CuO-Kettenebene und die TbO_2 -Ebene die gleiche Kationenordnung aufweisen, in beiden Ebenen sind die Kationen quadratisch planar angeordnet, so stellt die Grenzfläche vom Typ 2, abgesehen natürlich von den Fehlpassungsversetzungen, für beide Gitterstrukturen keine Störung der Kationenordnung dar. Vermutlich sind deshalb die Bindungskräfte an der Grenzfläche vom Typ 2 größer als die in der Grenzfläche vom Typ 1. Anders wie beim Typ 1 ist es nun energetisch günstiger, die Gitterfehlpassungen über lokalisierte Fehlpassungsversetzungen und Gitterspannungen in den der Grenzfläche angrenzenden Bereichen abzubauen, als die Kationen zweier Ebenen stark aus ihren Gleichgewichtslagen zu verrücken, wie es für die Bildung der Grenzfläche vom Typ 1 erforderlich ist.

Aufgrund der Tatsache, daß die Grenzfläche vom Typ 2 deutliche Verspannungen in den grenzflächennahen Bereichen von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ aufweist, Grenzflächen vom Typ 1 jedoch nicht, ist es günstiger, BaTbO_3 bei hohen Heizertemperaturen zu deponieren und damit eine Grenzfläche vom Typ 1 zu erhalten. Der Einfluß der Heizertemperatur auf die Beschaffenheit der Grenzfläche war jedoch erst nach der Untersuchung der in dieser Arbeit hergestellten Bauelemente bekannt. Folgende Argumente hatten zu dem Entschluß geführt, die Heizertemperatur auf 650°C abzusenken. Zum einen ist bei der niedrigeren Heizertemperatur ein besseres epitaktisches Wachstum von BaTbO_3 erzielt worden, was durch die schmalere Halbwertsbreite belegt ist. Zum anderen ist es wahrscheinlich, daß es aufgrund der planarisierenden Wirkung von BaTbO_3 beim Wachstum auf einer Rampe zu einer inhomogenen Bedeckung kommen kann.

Aufgrund der niedrigen Depositionstemperatur von BaTbO_3 , ist davon auszugehen, daß in den Bauelementen beide Sorten von Grenzflächen zwischen BaTbO_3 und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ enthalten sind.

Wie verhalten sich andere Materialien an der Grenzfläche zu $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$?

An dieser Stelle soll ein kurzer Vergleich der Grenzflächen zwischen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ und BaTbO_3 mit Grenzflächen zwischen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ und anderen Materialien erfolgen. Chemische Reaktionen an der Grenzfläche zu $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ sind von einer Vielzahl von Materialien bekannt, beispielsweise von Si oder GaAs. Bei der Verwendung dieser Substratmaterialien sind eine oder mehrere Pufferschichten notwendig, die als Diffusionsbarriere zwischen dem Substrat und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ wirken. Auch für ein Wachstum von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ auf Yttrium-stabilisiertes Zirkonoxid, kurz YSZ, kommt es zu einer chemischen Reaktion zwischen beiden Materialien. An der Grenzfläche zwischen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ und Yttrium-stabilisiertes Zirkonoxid wurde von mehreren Arbeitsgruppen neben Reaktionsprodukten wie CuO und $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ [175,176] die Bildung von feinkristallinem BaZrO_3 beobachtet, deren Mikrostruktur extrem von den Herstellungsbedingungen abhing. Für eine 300 nm dicke $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Schicht auf YSZ war die BaZrO_3 -Zwischenschicht etwa 3-8 nm dick [177,178]. In diesem Fall wird also aufgrund einer chemischen Reaktion zwischen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ und Substrat eine "intrinsische" Pufferschicht gebildet, die ein Wachstum von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ermöglicht.

Für ein Schichtsystem bestehend aus zwei $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Schichten zwischen denen eine SrRuO_3 -Schicht deponiert wurde, zeigten TEM-Untersuchungen [179], daß in den $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Schichten Ru-haltige Einschlüsse vorhanden waren, die sich bevorzugt an Antiphasengrenzen in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ gebildet haben. Die Antiphasengrenzen stellen also Kanäle dar, in denen es zu einer Reaktion zwischen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ und SrRuO_3 kommt. Die chemische Kompatibilität zwischen den beiden Materialien ist also nur bedingt gegeben. Weitere Untersuchungen [180] ergaben, daß die Schichtenfolge an der Grenzfläche zwischen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ und SrRuO_3 durch $\text{SrO} - \text{RuO}_2 - \text{SrO}^* - \text{CuO}^* - \text{BaO} - \text{CuO}_2 - \text{Y}$ gegeben ist, diese Grenzfläche weist damit die entsprechende Schichtfolge der Grenzfläche zwischen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ und BaTbO_3 des Typs 2 auf.

Lokalisierte Fehlpassungsversetzungen wurden an der Grenzfläche zwischen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ und MgO beobachtet. Ramesh et al. [181] und Chenevier et al. [182] beobachteten für um 45° verdreht aufgewachsenes $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ auf MgO an der Grenzfläche Fehlpassungsversetzungen, die die Gitterfehlpassung zwischen den Materialien ausgleichen. Aindow et al. [233] haben die Grenzfläche zwischen nicht verdreht aufgewachsene $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Bereiche und MgO untersucht. Dabei haben sie eine semikohärente Grenzfläche beobachtet. Die Fehlpassungsversetzungen waren in einem Abstand von etwa 3.3 nm angeordnet.

Im Vergleich zu BaTbO_3 hat SrTiO_3 mit einer Gitterkonstante von 3,904 Å eine viel kleinere Gitterfehlpassung, die nur 1 % beträgt. Trotzdem können die Grenzflächen zwischen SrTiO_3 und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ eine Vielzahl von Defekten aufweisen. Soltner et al. [183] beobachteten an der Grenzfläche im $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ a-Achsen-orientierte Bereiche, die durch Antiphasengrenzen induziert wurden, welche wiederum an der Grenzfläche zu SrTiO_3 entstanden sind. In weitergehenden Untersuchungen der Grenzfläche zwischen SrTiO_3 und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ von Jia et al. [184], die mit hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie durchgeführt wurden, konnten an der Grenzfläche äquidistante Fehlpassungsversetzungen beobachtet werden, welche in der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Schicht in der Nähe zur Grenzfläche starke Gitterverspannungen verursachten.

Strukturuntersuchungen von Chern et al. [185] zeigten an der Grenzfläche zwischen SrTiO_3 und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ Bereiche, die durch eine hohe Dichte an Stapelfehlern in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ charakterisiert waren.

Bis auf die durch die Fehlpassungsversetzungen entstandenen Gitterspannungen in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ sind an der Grenzfläche zwischen BaTbO_3 und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ keine der oben genannten Defekte aufgetreten.

Spezifischer Widerstand von BaTbO_3

Die Untersuchung des spezifischen Widerstands von BaTbO_3 erfolgte in Leiterbahnüberkreuzungen, in denen die sich kreuzenden Leiterbahnen aus $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ hergestellt wurden. Die unteren Leiterbahnen zeigten mit einer Sprungtemperatur von über 90 K und einem kritischen Strom von über $1 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$ bei 77 K gute supraleitende Eigenschaften. Damit waren die unteren Leiterbahnen nahezu voll mit Sauerstoff beladen, obwohl nach dem ersten Strukturierungsschritt die $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Leiterbahnen 4 Stunden lang einer Temperatur von 650°C (für die Deposition der BaTbO_3 -Isolation) und 1,5 Stunden einer Temperatur von 920°C (für die Deposition der oberen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Schicht) ausgesetzt waren, und daher ein erheblicher Sauerstoffverlust während der beiden Depositionsschritte wahrscheinlich aufgetreten war. Die Zuführung von Sauerstoff konnte aber nur nach den beiden Depositionsschritten im anschließenden Abkühlvorgang erfolgen, der nicht anders als für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Einzelschichten (5 Minuten in 1 bar Sauerstoff bei $T_H = 550^\circ\text{C}$) durchgeführt wurde. Das deutet auf einen weiteren Vorteil von BaTbO_3 hin. Dieser Perowskit zeigt eine höhere Durchlässigkeit von Sauerstoff als beispielsweise SrTiO_3 oder $\text{Sr}_2\text{AlNbO}_6$. So ist zum Beispiel für SrTiO_3 , $\text{Sr}_2\text{AlNbO}_6$ und $\text{Sr}_2\text{AlTaO}_6$ [186,187] bekannt, daß die supraleitenden Eigenschaften einer mit diesen Isolationsmaterialien bedeckten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Schicht deutlich reduziert wird. H. Q. Li et al. [188] berichten, daß eine mit 150 nm $\text{Sr}_2\text{AlNbO}_6$ bedeckte $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Schicht erst nach einem 10 h langen Temperprozeß bei 400°C in Sauerstoff die Sprungtemperatur von 55 K auf 89 K erhöht werden konnte.

Im Vergleich zu den unteren Leiterbahnen sind die supraleitenden Eigenschaften der oberen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Leiterbahn etwas schlechter. Ein möglicherweise zu geringer Sauerstoffgehalt kann für eine obenliegende $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ausgeschlossen werden. Auch eine Schädigung durch den mit Ionenstrahlen durchgeführten Ätzprozeß kann als Ursache nicht in Betracht kommen, da mit genau dem gleichen Prozeß bessere Ergebnisse erzielt worden sind, wie beispielsweise bei der Untersuchung von Rampenkontakten ohne Barriere, wo ein kritischer Strom von über $1 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$ für 5 μm breite Kontakte erreicht worden ist. Eine mögliche Erklärung bietet das für die Leiterbahnüberkreuzungen gewählte Design, bei dem die obere Leiterbahn insgesamt drei untere Leiterbahnen kreuzte und auf diese Weise sechsmal eine chemisch geätzte, mit 100 nm BaTbO_3 bedeckte $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Rampe passierte. Die so gestalteten Rampen könnten zu Bildung von Korngrenzen in der oberen Leiterbahn geführt haben. Auf diese Weise erklärt sich der Restwiderstand im supraleitenden Übergang bei 89 K, Abb. 59, der für Korngrenzkontakte charakteristisch ist.

Die für BaTbO₃-Schichten in Leiterbahnüberkreuzungen gemessenen Werte für den spezifischen Widerstand von $2 \times 10^4 \Omega\text{cm}$ bei Raumtemperatur und $200 \text{ M}\Omega\text{cm}$ bei 77 K sind vergleichbar mit Werten für andere Isolationsmaterialien in Verbindung mit YBa₂Cu₃O_{7-x}. So haben Faley et al. [189] für SrTiO₃ in Leiterbahnüberkreuzungen, die in gleicher Weise hergestellt worden sind wie die in der vorliegenden Arbeit, einen Wert von mehr als $10^9 \Omega\text{cm}$ unterhalb von 100 K gemessen. Ähnliche Werte werden auch von Kingston et al. [190] berichtet. Für Sr₂AlNbO₆ geben Li et al. [188] einen Wert von etwa $2 \times 10^{10} \Omega\text{cm}$ bei 77 K an, die gleiche Gruppe hat für SrTiO₃ einen Wert von $8 \times 10^7 \Omega\text{cm}$ gemessen. Von verschiedenen Arbeitsgruppen [191,192] wurde CeO₂ als Isolator material getestet, wobei beispielsweise Sato et al. [193,194] einen Wert von mehr als $10^9 \Omega\text{cm}$ bei 77 K angeben. Für NdGaO₃ haben Boikov et al. [195] einen spezifischen Widerstand von mehr als $10^8 \Omega\text{cm}$ bei 300 K genannt.

Auch die gemessene Durchbruchspannung für BaTbO₃ von 1 MV/cm bei 77 K liegt in dem Bereich, wie er für andere Isolatoren genannt wird. Beispielsweise geben Sato et al. [194] für CeO₂ einen Wert von etwa 1 MV/cm bei 77 K an; Frey et al. [196] haben einen Wert von 0,1 MV/cm für SrTiO₃ gemessen.

Es wurde festgestellt, daß die BaTbO₃-Schicht bis zu einer Temperatur von 4,2 K die Leiterbahnen weiterhin elektrisch isolierte. Damit können supraleitende Kurzschlüsse zwischen den sich kreuzenden Leiterbahnen ausgeschlossen werden. Supraleitende Kurzschlüsse werden von Brorsson et al. [197] bei der Verwendung von 340 nm dicken PrGaO₃-Schichten als Isolationsmaterial zwischen YBa₂Cu₃O_{7-x}-Leiterbahnen berichtet. PrGaO₃ ist wie BaTbO₃ ein Perowskit, der als Massivprobe ähnlich gute Isolationseigenschaften aufweist wie SrTiO₃ oder LaAlO₃. In Leiterbahnüberkreuzungen können jedoch Löcher in der Isolationsschicht entstehen, wie von der Gruppe um Brorsson in den oben genannten Veröffentlichungen berichtet wird. Während der Deposition der oberen Leiterbahn wurden diese Löcher mit YBa₂Cu₃O_{7-x} gefüllt, wodurch supraleitende Kurzschlüsse entstehen, die bei etwa 70 K zu einem vollständigen Verlust der elektrischen Isolation zwischen den YBa₂Cu₃O_{7-x}-Leiterbahnen führten.

Kurzes Resümee

Betrachtet man die bisher diskutierten Ergebnisse, stellt sich für BaTbO₃ folgende Situation dar. Es hat ähnlich gute Isolationseigenschaften wie beispielsweise SrTiO₃ oder CeO₂, es sind zwei Sorten von Grenzflächen zwischen YBa₂Cu₃O_{7-x} und BaTbO₃ bekannt, wobei für keine der beiden fehlorientierte Bereiche oder gar Fremdphasen beobachtet wurden. Desweiteren ist BaTbO₃, aufgrund seiner chemischen Zusammensetzung, im hohen Maße ionisch kompatibel zu YBa₂Cu₃O_{7-x}. Im Hinblick auf eine Verwendung von BaTbO₃ in mehrlagigen, supraleitenden Bauelementen stellt sich die Frage, ob YBa₂Cu₃O_{7-x} in Bereichen nahe der Grenzfläche zu BaTbO₃ tatsächlich gute supraleitende Eigenschaften besitzt. Die Strukturuntersuchungen der Grenzfläche legen zwar die Vermutung nahe, doch können nur elektrische Messungen dieses experimentell belegen. Aus diesem Grund wurden die elektrischen Transporteigenschaften von ultradünnen YBa₂Cu₃O_{7-x}-Schichten untersucht, welche mit BaTbO₃ abgedeckt wurden.

Dünne $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Schichten mit BaTbO_3 -Deckschicht

Die Untersuchung von sehr dünnen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Schichten, die zwischen einer Pufferschicht und einer Deckschicht angeordnet sind, stellt eine Möglichkeit dar, die oben gestellte Frage nach den supraleitenden Eigenschaften von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ in der Nähe der Grenzfläche zu BaTbO_3 zu beantworten. Die dabei in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse sollen mit denen der Arbeitsgruppe um Y. Bando [198,199] verglichen werden. Sie haben $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Schichten mit einer Dicke von nur wenigen Einheitszellen auf $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Pufferschichten hergestellt und durch eine Schicht abgedeckt. Für diese Deckschicht sind unterschiedliche Materialien verwendet worden. Hierbei zeigte es sich, daß bei der Verwendung von $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ als Deckschicht, die supraleitenden Eigenschaften besser waren als es für alle anderen verwendeten Materialien der Fall war. Als Material für die Deckschicht wurden unter anderem SrTiO_3 , $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$, CaTiO_3 , BaTiO_3 , PrGaO_3 und MgO untersucht.

In der vorliegenden Arbeit wurden als Puffermaterialien $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ und $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$, als Deckschicht BaTbO_3 verwendet. Während eine 3 Einheitszellen dicke $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Schicht auf $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ erst unterhalb von 5 K supraleitend wurde, konnte für eine $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Schicht gleicher Dicke, die auf einem $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Puffer deponiert wurde, eine Sprungtemperatur oberhalb von 70 K gemessen werden. Die oben genannte Arbeitsgruppe gibt für eine drei Einheitszellen dicke $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Schicht, die zwischen zwei $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Schichten deponiert war, eine Sprungtemperatur von 70 K an. Da alle anderen Materialien deutlich schlechtere Werte zur Folge hatten, kann der Schluß gezogen werden, daß der Einfluß der Grenzfläche zu BaTbO_3 auf die supraleitenden Eigenschaften von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ zumindest nicht schlechter als der einer Grenzfläche zu $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ist.

Was sind nun die Ursachen, weshalb der $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ -Puffer zu deutlich schlechteren Eigenschaften führte, obwohl diese Verbindung aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung ein hohes Maß an ionischer Kompatibilität zu $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ besitzt. Zum einen sind, wie im Kapitel 5 dieser Arbeit beschrieben ist, die Antiphasengrenzen in $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ zu nennen, die an der Grenzfläche die Mikrostruktur in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ stören. Eine weitere Ursache stellen die LaO-Doppelebenen in der $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ -Struktur dar. Im Gegensatz zu SrTiO_3 oder auch BaTbO_3 sind in der Struktur von $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ die einzelnen Ebenen nicht ladungsneutral. Die LaO-Ebenen sind einfach positiv geladen, die CuO_2 -Ebene zweifach negativ, bezogen auf eine Einheitszelle. Die positiv geladenen LaO-Ebenen könnten nun, wie von Bando et al. [198] vermutet wird, den Sauerstoffgehalt, sowie die Sauerstoffordnung in den CuO-Ketten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ verändern, und damit lokal den Ordnungsparameter aufgrund einer geringeren Dotierung der CuO_2 -Ebenen senken.

Bei dem Vergleich des Widerstandsverhalten in Abhängigkeit von der Temperatur wird ein weiterer Unterschied bei der Verwendung der beiden Puffermaterialien deutlich. Während für die Verwendung eines $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Puffers, Abb. 64, der Widerstand mit sinkender Temperatur ansteigt, um dann unterhalb von 150 K deutlich abzufallen, ist für supraleitende Brücken mit einem $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ -Puffer, Abb. 63, zunächst ein metallisches Widerstandsverhalten und zwischen etwa 150 K und 70 K ein ansteigendes Widerstandsverhalten zu beobachten, was unterhalb von etwa 50 K in einen supraleitenden Abfall übergeht. Da $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ und $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ keine Isolatoren sind, und die Dicke der Pufferschichten deutlich größer als die der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Schicht ist, tragen sie zum Stromtransport bei. Im Falle von $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ als Pufferschicht zeigte die

YBa₂Cu₃O_{7-x}-Schicht erst unterhalb von 150 K einen geringeren Widerstand als der Puffer auf, wodurch nun der Strom hauptsächlich von der YBa₂Cu₃O_{7-x}-Schicht transportiert wurde. Für die Verwendung des La₂CuO_{4+δ}-Puffers stellt sich eine andere Situation dar. Da für La₂CuO_{4+δ}, welche wie YBa₂Cu₃O_{7-x}-Schichten in Sauerstoff abgekühlt wurden, *Kapitel 5*, ein halbleiterähnliches Widerstandsverhalten beobachtet worden ist, muß der Widerstandsabfall zwischen 300 K und etwa 150 K von der YBa₂Cu₃O_{7-x} herrühren. Auch der Widerstandsanstieg zwischen etwa 150 K und 50 K geht auf YBa₂Cu₃O_{7-x} zurück, da die elektrische Leitfähigkeit von La₂CuO_{4+δ} mit fallender Temperatur ja sinkt und nicht größer wird. Folglich ist die gesamte Widerstandskurve in Abb. 63 auf die YBa₂Cu₃O_{7-x}-Schicht zurückzuführen. Ähnliche Verläufe des Widerstands in Abhängigkeit von der Temperatur, also zunächst ein metallisches Verhalten, was bei tieferen Temperaturen in einen ansteigenden Widerstandsverlauf übergeht, um dann bei weiterem Abkühlen in ein supraleitendes Verhalten zu münden, ist von verschiedenen Arbeitsgruppen für sauerstoffdefiziente YBa₂Cu₃O_{7-x}-Schichten berichtet worden. Das kann als Indiz für einen zu geringen Sauerstoffgehalt in der YBa₂Cu₃O_{7-x}-Schicht gewertet werden.

Als wichtigstes Ergebnis der supraleitenden Brücken bleibt festzuhalten, daß die supraleitenden Eigenschaften von YBa₂Cu₃O_{7-x} an der Grenzfläche zu BaTbO₃ nicht stärker reduziert werden, als es für eine Grenzfläche zu PrBa₂Cu₃O_{7-x} der Fall ist.

Feldeffekt-Bauelemente

Die betrachteten supraleitenden Feldeffekttransistoren, kurz SUFET's, bestehen im wesentlichen aus einer dünnen supraleitenden Schicht, welche durch eine Isolationsschicht von der Steuerelektrode, die sogenannte Gate-Elektrode getrennt ist. Es wurde im *Kapitel 2* erläutert, daß die relative Änderung der Ladungsträgerdichte im Kanal durch den Feldeffekt dann groß ist, wenn zum einen der Kanal möglichst dünn ist, und zum anderen das Isolationsmaterial über eine hohe Durchbruchspannung und ein hohes ϵ_r verfügt.

BaTbO₃ hat zwar wie SrTiO₃ eine hohe Durchbruchspannung, doch ist seine Dielektrizitätszahl, wie die Messungen an den Leiterbahnüberkreuzungen gezeigt haben, mit $\epsilon_r \sim 100$ deutlich kleiner.

In dieser Arbeit hatte die Gate-Elektrode eine Fläche von $8 \times 10^{-4} \text{ mm}^2$. In den aus der Literatur bekannten Arbeiten werden in der Regel deutlich größere Flächen verwendet. So verwenden Talyansky et al. [200] und Auer et al. [201] eine Fläche für die Gate-Elektrode von 0.5 mm^2 . Von deutlich kleineren Flächen ist bisher in der Literatur nicht berichtet worden.

Auffällig ist, daß die als supraleitender Kanal verwendeten 6nm dicken YBa₂Cu₃O_{7-x}-Schichten in den SUFET's keine höheren Sprungtemperaturen erreicht haben als die nur 3 Einheitszellen dicken YBa₂Cu₃O_{7-x}-Schichten, wie sie in den supraleitenden Brücken verwendet worden sind. Für die Durchbruchspannung der Isolationsschicht wurde mit 10^6 V/cm in etwa der Wert erreicht, der auch in den Leiterbahnüberkreuzungen gemessen wurde.

In allen Messungen ist für eine positive Gatespannung eine Zunahme des am Drain-Source-Kanal abfallenden Widerstands R_{DS} beobachtet worden, entsprechend eine Abnahme von R_{DS} bei negativer Gatespannung. Mit anderen Worten, die Leitfähigkeit

des Kanals sinkt bei positiver Gatespannung und wächst bei negativer Gatespannung. Dieses wird für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, dessen elektrische Leitfähigkeit durch die Bewegung von Löchern entsteht, auch erwartet.

Die Untersuchung des Feldeffekts bei konstanter Temperatur, Abb. 68 und 69, zeigt, daß die relative Widerstandsänderung mit abnehmendem Strom durch den Kanal, also mit abnehmendem Widerstand, zunimmt. So wurden bei 77 K eine maximale Widerstandsänderung von 1 % bei einem Kanalwiderstand von 90 Ω , bei 4.2 K eine maximale Widerstandsänderung von 5,5 % bei einem Kanalwiderstand von $R_{\text{DS}} = 20 \text{ m}\Omega$ gemessen.

Der über die Widerstandsänderung von 0,3 % bei 90 K bestimmte Wert für die Dielektrizitätskonstante von BaTbO_3 ist mit $\epsilon_r^{\text{BTO}} = 20 - 40$ deutlich kleiner, als er für das ferroelektrische SrTiO_3 berichtet wird. Für SrTiO_3 werden in SUFET's bei 77 K Werte zwischen 300 und 2000 in der Literatur [201] genannt. Aufgrund der dabei verwendeten deutlich größeren Flächen der Gate-Elektroden lagen die gemessenen Kapazitäten im Bereich einiger nF.

Die mit dem Feldeffekt bestimmte Dielektrizitätskonstante von BaTbO_3 ist deutlich kleiner als der Wert der in den Leiterbahnüberkreuzungen für dieses Material gemessen worden ist. Eine mögliche Ursache könnte der unterschiedliche Aufbau der Bauelemente sein. Die BaTbO_3 -Gate-Isolation im Feldeffektbauelement bestand aus zwei Einzelschichten, von denen die untere als Deckschicht für die dünne $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Schicht verwendet worden ist. Diese untere BaTbO_3 -Schicht ist während der Strukturierung des Drain-Source-Kanals mit Photolack abgedeckt worden, was die Oberfläche dieser BaTbO_3 -Schicht geschädigt haben könnte. Das dadurch beeinträchtigte Wachstum der oberen BaTbO_3 -Schicht könnte eine kleinere Dielektrizitätskonstante verursachen. Anders verhält es sich bei den Leiterbahnüberkreuzungen, in denen die Isolationsschicht tatsächlich nur aus einer einzigen BaTbO_3 -Schicht bestand.

Die durch die Gatespannung veränderte Leitfähigkeit des Drain-Source-Kanals führte zu einer Verschiebung der Sprungtemperatur von bis zu $\Delta T_C \approx 2 \text{ K}$, wie in Abb. 71 dargestellt ist. Für SUFET's mit einer SrTiO_3 -Gate-Isolation sind ähnliche Beobachtungen gemacht worden. So konnten Mannhart et al. [43] an einem 8 nm dicken $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Kanal, dessen Sprungtemperatur bei $U_G = 0 \text{ V}$ etwa 39 K betrug, eine Absenkung der Sprungtemperatur von bis zu 7 K messen, wobei an der 300 nm dicken Gate-Isolation eine Gatespannung von +34 V anlag.

Es zeigt sich dabei deutlich, daß mit abnehmendem Widerstand des Kanals die relative Widerstandsänderung deutlich ansteigt. So wurde in der vorliegenden Arbeit eine Zunahme der Widerstandsänderung auf bis zu 100% gemessen. Ähnliche Beobachtungen wurden auch von anderen Arbeitsgruppen gemacht. Walkenhorst et al. [202] berichten von einer deutlichen Zunahme der relativen Widerstandsänderung des Kanals in der Nähe der Sprungtemperatur. Ausgehend von einer Widerstandsänderung von 4,5 % bei 75 K nahm die Widerstandsänderung in einem 4 Einheitszelle dicken $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Schichten bei Annäherung an die Sprungtemperatur von 40 K auf bis zu etwa 120 % zu. Kawahara et al. [203] haben Werte von bis zu 50% für die relative Widerstandsänderung bei Annäherung an die Sprungtemperatur gemessen. Dies läßt sich durch ein divergentes Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit in der Nähe der Sprungtemperatur erklären.

Diskussion der Josephson-Rampenkontakte mit BaTbO₃-Barriere

Bei der Herstellung der Rampe wurden zwei unterschiedliche Verfahren angewendet. Bei der Strukturuntersuchung der naßchemisch geätzten Rampe zeigte sich kein gleichmäßiger Verlauf dieses Rampentyps. Als wesentliche Ursache ist hierfür die unterschiedliche Struktur von BaTbO₃ und YBa₂Cu₃O_{7-x} zu nennen. Aufgrund der anisotropen Struktur von YBa₂Cu₃O_{7-x} wird dieses Material entlang der a-b-Ebene deutlich schneller geätzt als entlang der c-Achse, wodurch sich die von Faley et al. [163] beobachteten flachen Rampen ergeben. Da PrBa₂Cu₃O_{7-x}, aufgrund seiner engen strukturellen und chemischen Verwandtschaft zu YBa₂Cu₃O_{7-x}, das gleiche Ätzverhalten zeigt, entsteht bei einer naßchemischen Ätzung an einer Doppelschicht aus beiden Materialien ein gleichmäßiger Rampenverlauf. Anders verhält sich eine Doppelschicht aus BaTbO₃ und YBa₂Cu₃O_{7-x}. Die Untersuchungen der Rampe deuten darauf hin, daß BaTbO₃ sich entlang [001]-Richtung deutlich schneller ätzen läßt als YBa₂Cu₃O_{7-x} entlang [001]-Richtung, wodurch die Entstehung des mittleren Rampenabschnitts, in dem die YBa₂Cu₃O_{7-x}-Schicht während der Ätzung praktisch nicht angeätzt worden ist, erklärt werden kann.

A-Achsen-orientierte Bereiche in der Deckelektrode sind nur im oberen Bereich der Rampe, dessen Verlauf durch einen Winkel von etwa 12° beschrieben wird, beobachtet worden. Vermutlich wird es mit größerem Rampenwinkel schwieriger, YBa₂Cu₃O_{7-x} ohne a-Achsen-orientierte Bereiche aufzuwachsen. Die TEM-Untersuchungen an einer mit Ionen geätzten Rampe, deren Winkel mit etwa 25° deutlich größer war, mögen ein Beleg für diese Vermutung sein, da auf dieser steileren PrBa₂Cu_{3-z}Ga_zO_{7-x}-Barriere viele a-Achsen-orientierte Bereiche in der YBa₂Cu₃O_{7-x}-Schicht beobachtet worden sind. Damit ist auch wahrscheinlich, daß die auf der 25° steilen BaTbO₃-Barriere gewachsene YBa₂Cu₃O_{7-x}-Schicht a-Achsen-orientierte Bereiche enthielt.

Es fällt auf, daß für beide Kontakttypen die gemessene Werte für den normalleitenden Widerstand der Barriere um mehrere Größenordnungen kleiner sind, als man aufgrund des hohen spezifischen Widerstands von BaTbO₃, wie er in den Leiterbahnüberkreuzungen gemessen wurde, vermuten könnte. Zudem nimmt für beide Kontakttypen das R_N mit sinkender Temperatur ab. Dieses metallische Verhalten des R_N steht im krassen Widerspruch zum isolierenden Verhalten von BaTbO₃. Offensichtlich hat damit die 10 nm dicke BaTbO₃-Barriere nicht die elektrischen Transporteigenschaften, wie sie für wesentlich dickere Schichten beobachtet worden ist. Als mögliche Ursache können supraleitende Kurzschlüsse in der Barrierenschicht oder eine Dotierung der Barriere genannt werden.

Für die chemisch geätzten Rampenkontakte wurden in den TEM-Untersuchungen keine Kurzschlüsse in der Barriere festgestellt. Von daher kann zumindest eine hohe Dichte an Kurzschlüssen in der Barriere auf der chemisch geätzten Rampe ausgeschlossen werden. Für das Wachstum von BaTbO₃ auf einer 25° steilen YBa₂Cu₃O_{7-x}-Rampe sind keine TEM-Untersuchungen gemacht worden.

Die Bereiche der Barriere mit geringerer Dicke tragen dann überproportional zum Stromtransport in den Rampenkontakten bei und lassen insgesamt die Barriere leitfähiger erscheinen. Im Fall von supraleitenden Kurzschlüssen werden diese, so ist aufgrund der chemischen Kompatibilität zwischen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ und BaTbO_3 zu vermuten, gute supraleitende Eigenschaften haben.

Die zweite Möglichkeit, die Dotierung des Barrierenmaterials mit Ionen aus den Elektroden, kann aufgrund der hohen Depositionstemperaturen nicht ausgeschlossen werden. Denkbar wäre eine Dotierung des BaTbO_3 mit Kupfer aus $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, da beide Ionen ähnliche Radien haben und sich bevorzugt in einer sauerstoffreichen Umgebung, wie sie der B-Platz in der Perowskitstruktur aufweist, aufhalten. Aus den gemessenen R_N -Werten kann für die dotierte BaTbO_3 -Barriere der spezifische Widerstand abgeschätzt werden, wenn davon ausgegangen wird, daß ein möglicher Grenzflächenwiderstand an der Grenzfläche zu vernachlässigen ist. Es ergibt sich daraus für den spezifischen Widerstand ein Wert von etwa 10 mΩcm bei 77 K. Für den spezifischen Widerstand von $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Dünnschichten werden von Faley et al. [204] Werte von 20 mΩcm bei 77 K genannt. Auch für Josephson-Rampenkontakte der genannten Arbeitsgruppe wurde für eine 10 nm dicke $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Barriere ein abnehmender Widerstand bei fallender Temperatur beobachtet. Damit weisen eine 10 nm dicke $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Barriere und eine 10 nm dicke dotierte BaTbO_3 -Barriere in den verwendeten Rampenkontakten vergleichbare elektrische Transporteigenschaften auf.

In Abb. 81 ist der temperaturabhängige Verlauf des kritischen Stromes für die Kontakte dargestellt. Die Streuung der Meßwerte erlaubt es von einem linearen Verhalten des kritischen Stromes zu sprechen. Solch ein Verhalten wird für Korngrenzen-Josephsonkontakte und für die meisten Rampenkontakte in der Literatur beobachtet. Eine Übersicht für die zahlreich in der Literatur vorhandenen Ergebnisse an Josephsonkontakten aus Hochtemperatursupraleitern ist von Delin und Kleinsasser gegeben [205]. Bis auf wenige Arbeiten zeigen die meisten Rampenkontakte mit oxidischer Barriere ein lineares Temperaturverhalten des kritischen Stromes, was mit *Proximity-Effekt* nicht vereinbar ist. Das von Kupriyanov basierend auf den *Proximity-Effekt* basierende Modell enthält mit γ und γ_b zwei Parameter, das auch andere Temperaturverhalten des kritischen Stromes zu lassen. Eine Anwendung dieses Modells erscheint aber erst dann sinnvoll, wenn die Streuung der $I_c(T)$ -Verhaltens klein genug ist und ein bestimmtes Verhalten an mehreren Kontakten reproduzierbar gemessen worden ist. Beispielsweise ist kaum eine Arbeit bekannt, die von einem $I_c(T)$ -Verlauf für auf Hochtemperatursupraleiter basierenden Josephsonkontakte unterschiedlicher Breite berichtet. Delin und Kleinsasser führen das lineare Verhalten [205], da es zudem auch für Korngrenzen-Kontakte beobachtet wird, auf Kurzschlüsse in der Barriere bzw. auf Barrieren mit stark variierender Dicke zurück. Ein lineares $I_c(T)$ -Verhalten wird beispielsweise für Barrieren aus $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ [206,207], SrRuO_3 [208,209], für CaRuO_3 [210] und Nb-dotiertes SrTiO_3 [211] berichtet.

Nur wenige Arbeiten berichten von einem deutlich anderen Temperaturverhalten des kritischen Stromes. Faley et al. [123] berichten für $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ von einem quadratischen Verhalten, $I_c(T) = I_c(0)[1 - T/T_c]^2$. Ein ebenfalls quadratisches Temperaturverhalten des kritischen Stromes wird von der Arbeitsgruppe um K. Char [212] für Barrieren aus $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-z}\text{Co}_z\text{O}_{7-x}$ und für Barrieren aus $\text{Y}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ [213]

berichtet. Barner et al. [214] geben für Josephson-Rampenkontakten mit $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Barriere ein exponentielles Temperaturverhalten des kritischen Stromes an, $I_c = I_c(0)e^{-t}$ mit $t = T / T_c$.

Da für $T/T_c = 0.3$ alle Meßwerte in der vorliegenden Arbeit auf der Geraden bzw. deutlich oberhalb der durch $(1-T/T_c)$ gegebenen Geraden in Abb. 81 liegen, kann zumindest für tiefe Temperaturen ein quadratisches oder exponentielles Temperaturverhalten des kritischen Stromes ausgeschlossen werden.

Die Tatsache, daß in den Strom-Spannungs-Kennlinien bei den Rampenkontakten mit BaTbO_3 -Barriere oszillierende Shapiro-Stufen beobachtet worden sind, deren Stufenhöhe durch das RSJ-Modell beschrieben werden konnte, zeigt, daß die durch die Barriere fließenden supraleitenden Ströme einen Josephson-Charakter haben.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden fünf oxidische Verbindungen für eine Verwendung in supraleitenden Bauelementen mit $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ untersucht. Es sind dies die Materialien $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$, $\text{LaBa}_2\text{Cu}_2\text{NbO}_8$, $\text{PrBa}_2\text{Cu}_2\text{NbO}_8$, $\text{GdSr}_2\text{Cu}_2\text{RuO}_8$ und BaTbO_3 .

Mit dem Sauerstoffhochdruckputterverfahren konnten $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ -Dünnschichten auf LaAlO_3 -Substraten hergestellt werden. Dabei betrug die Halbwertsbreite der Rocking-Kurve nur $0,13^\circ$, für das Minimum-Yield wurde in Channeling-Messungen ein Wert von unter 2 % gemessen. Beide Werte lassen auf eine gute Epitaxie der hergestellten $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ -Dünnschichten schließen.

Der spezifische Widerstand der hergestellten $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ -Schichten betrug nach der Herstellung etwa $250 \text{ m}\Omega\text{cm}$ bei 300 K und stieg für 77 K auf einen Wert von $3,3 \Omega\text{cm}$ an. Durch eine Behandlung im molekularem Sauerstoff konnte der spezifische Widerstand zunächst um etwa eine Größenordnung gesenkt werden. Erst eine Behandlung der Dünnschichten mit atomarem Sauerstoff, erzeugt von einem Mikrowellenplasma, konnte das halbleitende Widerstandsverhalten der Schichten in ein supraleitendes Widerstandsverhalten überführen. Diese supraleitenden $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ -Schichten zeigten zwischen 300 K und 40 K ein metallisches Widerstandsverhalten. Resistiv setzte die Supraleitung unterhalb von 32 K ein. Strukturuntersuchungen der mit atomarem Sauerstoff beladenen Dünnschichten ergaben eine von $13,16 \text{ \AA}$ auf $13,20 \text{ \AA}$ verlängerte c-Achse, woraus auf einen Gehalt an zusätzlichen Sauerstoff von $0,02 < \delta < 0,03$ geschlossen werden kann. In heteroepitaktischen Schichtsystemen aus $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ konnten in den $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Schichten keine fehlorientierten Bereiche, insbesondere kein a-Achsen-Wachstum in der Nähe zur Grenzfläche zu $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ beobachtet werden. In einer 10 nm dicken $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ -Schicht wurden auf einer untersuchten Probenlänge von 1 bis $2 \mu\text{m}$ keine Unterbrechungen beobachtet. In den zwischen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ angeordneten $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ -Schichten wurden Antiphasengrenzen beobachtet.

Die isotrukturellen Verbindungen $\text{LaBa}_2\text{Cu}_2\text{NbO}_8$, $\text{PrBa}_2\text{Cu}_2\text{NbO}_8$ und $\text{GdSr}_2\text{Cu}_2\text{RuO}_8$ zeichnen sich durch eine Kristallstruktur aus, die der Struktur von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ sehr ähnlich ist. Obwohl die genannten Verbindungen die für Hochtemperatursupraleiter charakteristischen CuO_2 -Ebenen in ihren Kristallstrukturen enthalten, ist in der Literatur für keine dieser Verbindungen ein supraleitendes Verhalten bekannt. Messungen an Pulverproben zeigen einen hohen spezifischen Widerstand von einigen Ωcm . Bisher ist in der Literatur nur von $\text{LaBa}_2\text{Cu}_2\text{NbO}_8$ ein c-Achsen-orientiertes Wachstum berichtet worden. Für $\text{LaBa}_2\text{Cu}_2\text{NbO}_8$ und $\text{PrBa}_2\text{Cu}_2\text{NbO}_8$ konnte in dieser Arbeit bis zu einer Temperatur von 1050°C kein c-Achsen-orientiertes Wachstum beobachtet werden. Die bei der Untersuchung der Dünnschichten beobachteten Reflexe können durch a-Achsen-orientiertes Wachstum erklärt werden. Im Gegensatz dazu, konnten erstmals $\text{GdSr}_2\text{Cu}_2\text{RuO}_8$ -Dünnschichten hergestellt werden. Für ein c-Achsen-orientiertes Wachstum betrug die Herstellungstemperatur 1000°C . Diese Schichten zeigten nach der Herstellung ein halbleiterähnliches Widerstandsverhalten, der spezifische Widerstand betrug bei Raumtemperatur etwa $400 \text{ m}\Omega\text{cm}$, bei 100 K wurde ein Wert von $100 \Omega\text{cm}$ gemessen. Die $\text{GdSr}_2\text{Cu}_2\text{RuO}_8$ -Schichten wurden im aktiviertem Sauerstoff behandelt, wodurch zwar der spezifische Widerstand um eine Größenordnung gesenkt werden

konnte, metallisches Verhalten, wie es in der Literatur von $\text{GdSr}_2\text{Cu}_2\text{RuO}_8$ -Pulverproben berichtet worden ist, konnte in diesen Experimenten jedoch nicht beobachtet werden. Aufgrund der hohen Wachstumstemperatur von $\text{GdSr}_2\text{Cu}_2\text{RuO}_8$, die deutlich über der von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ lag, ist die Heteroepitaxie mit $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ nicht untersucht worden.

Die Untersuchung des Perowskits BaTbO_3 hinsichtlich einer Verwendung in supraleitenden Bauelementen bildet den Schwerpunkt dieser Arbeit. Dieser Perowskit hat für eine Heteroepitaxie mit $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ zwei bedeutende Eigenschaften. Zum einen enthält die Verbindung mit Ba^{2+} und Tb^{4+} nur Kationen, die bei einer Diffusion in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ dessen supraleitende Eigenschaften nicht oder kaum schädigen, zum anderen ist die Gitterfehlpassung zwischen BaTbO_3 und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ mit 10 % relativ groß.

Es konnten erstmals epitaktische BaTbO_3 -Dünnschichten guter Qualität auf MgO - und SrTiO_3 -Substraten hergestellt werden. Auf MgO -Substraten konnte für BaTbO_3 -Schichten eine Halbwertsbreite der Rocking-Kurve von $0,07^\circ$ gemessen werden, eine Channeling-Messung ergab für das Minimum-Yield ein Wert von 7 %.

In heteroepitaktischen Schichtsystemen sind zwei Typen von Grenzflächen zwischen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ und BaTbO_3 beobachtet worden, die in der vorliegenden Arbeit als Typ 1 und als Typ 2 bezeichnet wurden. Die Grenzfläche vom Typ 1 war durch eine intrinsische, ultradünne Pufferschicht gekennzeichnet, welche die große Gitterfehlpassung von 10 % zwischen den Materialien durch variable Atomabstände innerhalb ihrer Atomreihen abbaut. Die angrenzenden $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Schichten waren frei von Gitterspannungen. Anders verhielt es sich für die Grenzflächen vom Typ 2. An dieser Grenzfläche konnten lokalisierte Fehlpassungsversetzungen im regelmäßigen Abstand von 4,5 nm beobachtet werden. Die Untersuchungen lassen den Schluß zu, daß sich bei einer höheren Temperatur (Heizertemperatur $T_H = 920^\circ\text{C}$) allein die Grenzfläche vom Typ 1 zwischen den Materialien bildet, während bei einer niedrigen Temperatur ($T_H = 650^\circ\text{C}$) beide Grenzflächentypen zwischen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ und BaTbO_3 existieren können. Die Computersimulationen der Grenzflächen ergab, daß die Grenzfläche vom Typ 1 aus einer CuO -Kettenebene von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ und einer TbO_2 -Ebene von BaTbO_3 gebildet wird. Die Grenzfläche vom Typ 2 setzt sich aus einer CuO -Ebene und einer BaO -Ebene zusammen.

In keinem der beiden Grenzflächentypen wurden in den grenzflächennahen Bereichen der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Schichten Fremdphasen oder fehlorientierte Bereiche, insbesondere kein a-Achsen-orientiertes Wachstum beobachtet. Damit zeigt BaTbO_3 an der Grenzfläche zu $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ein günstigeres Verhalten als beispielsweise MgO mit einer ähnlich großen Gitterfehlpassung.

In weitergehenden Experimenten wurde BaTbO_3 als Isolationsschicht, als Deckschicht, als Gate-Isolation in Feldeffektbauelementen und als Barriere und Isolation in Josephson-Rampenkontakten verwendet.

In Leiterbahnüberkreuzungen mit BaTbO_3 -Isolation konnte für bis zu $400\text{ }\mu\text{m}^2$ große Flächen für den spezifischen Widerstand ein typischer Wert von $1\text{ M}\Omega\text{cm}$ bei 180 K gemessen werden. Es wurden keine elektrischen Kurzschlüsse in der 100 nm dicken BaTbO_3 -Schicht beobachtet. Die elektrische Durchbruchfeldstärke betrug für BaTbO_3

etwa 1 MV/cm. Die von der BaTbO₃-Schicht abgedeckten Leiterbahnen aus YBa₂Cu₃O_{7-x} zeigten gute supraleitende Eigenschaften. So betrug die Sprungtemperatur einer 10 µm breiten Leiterbahn 91 K, bei 77 K konnte ein kritischer Strom von 5×10^6 A/cm² gemessen werden. Offensichtlich weist BaTbO₃ eine höhere Durchlässigkeit von Sauerstoff als beispielsweise SrTiO₃ auf.

Es wurden YBa₂Cu₃O_{7-x}-Schichten mit einer Dicke von nur 3 Einheitszellen hergestellt, welche von einer BaTbO₃-Schicht abgedeckt waren. Für diese Schichten wurde eine Sprungtemperatur von über 70 K und ein kritischer Strom von 1×10^7 A/cm² bei 4,2 K gemessen. Das zeigt deutlich, daß YBa₂Cu₃O_{7-x} an der Grenzfläche zu BaTbO₃ in seinen supraleitenden Eigenschaften nur wenig gestört wird. Ähnlich gute Eigenschaften dünner YBa₂Cu₃O_{7-x}-Schichten werden nur an Grenzfläche zu PrBa₂Cu₃O_{7-x} beobachtet. Bildet YBa₂Cu₃O_{7-x} Grenzflächen mit beispielsweise SrTiO₂ oder MgO sind die supraleitenden Eigenschaften deutlich schlechter.

Aufgrund der beobachteten guten supraleitenden Eigenschaften von ultradünnen YBa₂Cu₃O_{7-x}-Schichten, welche von einer BaTbO₃-Schicht abgedeckt waren, wurden Feldeffektbauelemente mit einer Gate-Isolation aus BaTbO₃ hergestellt. In diesen Bauelementen konnte in einer Schicht aus 6 Einheitszellen YBa₂Cu₃O_{7-x} durch Anlegen einer elektrischen Spannung die Sprungtemperatur um 1 - 2 K verschoben werden. Die verwendeten dünnen YBa₂Cu₃O_{7-x}-Schichten zeigten mit einer Sprungtemperatur von über 70 K gute supraleitende Eigenschaften. In der Nähe der Sprungtemperatur konnte durch Anlegen einer Gatespannung von 6 V eine relative Widerstandsänderung des Kanals von 100 % gemessen werden.

In Josephson-Rampenkontakten ist BaTbO₃ als Barriere sowohl auf naßchemisch geätzten, als auch auf ionengeätzten Rampen verwendet worden. In den chemisch geätzten Kontakten bestand die Rampe aus einer Doppelschicht aus YBa₂Cu₃O_{7-x} und BaTbO₃. In TEM-Untersuchungen an diesen chemisch geätzten Rampen wurde beobachtet, daß der Rampenverlauf nicht gleichmäßig war. Die verschiedenen Bereiche der Rampen waren, aufgrund eines im Vergleich zu YBa₂Cu₃O_{7-x} schnelleren Ätzverhaltens von BaTbO₃, durch unterschiedliche Rampenwinkel charakterisiert.

Die $I_C R_N$ -Produkt betrug für die chemisch geätzten Rampen typischerweise 0,25 mV bei 77 K und etwa 1 mV bei 25 K. Die Josephson-Kontakte mit ionengeätzter Rampe hatten typische Werte von 0,1 mV bei 65 K und 1 mV bei 4,2 K.

Für beide Kontakttypen wurde für eine 10 nm dicke BaTbO₃-Barriere ein mit fallender Temperatur abnehmender normalleitender Widerstand beobachtet. Zudem waren die Werte für den normalleitenden Widerstand deutlich kleiner als man aufgrund des hohen spezifischen Widerstands von BaTbO₃ vermuten würde. Aufgrund der Tatsache, daß in den TEM-Untersuchungen keine Unterbrechungen in einer 10 nm dicken Barriere beobachtet worden sind, können zumindest für die chemisch geätzten Rampen supraleitende Kurzschlüsse zwischen den Elektroden weitestgehend ausgeschlossen werden. Als mögliche Ursache für das beobachtete Widerstandsverhalten der Barriere kann eine Dotierung von BaTbO₃ mit beispielsweise Cu-Ionen aus YBa₂Cu₃O_{7-x} genannt werden. Beide Kontakttypen zeigten ein lineares Temperaturverhalten des kritischen Stroms, was auch von vielen anderen Arbeitsgruppen für andere Barrierenmaterialien beobachtet worden ist.

Für die chemisch geätzten Rampenkontakte wurden bei Einstrahlung von Mikrowellen Shapiro-Stufen in den Strom-Spannungs-Kennlinien beobachtet, deren Stufenhöhe mit zunehmender Mikrowellenleistung entsprechend dem RSJ-Modell oszillierte. Damit ist der Josephson-Charakter des supraleitenden Stroms in den Kontakten nachgewiesen worden.

Der Perowskit BaTbO_3 weist eine Vielzahl von Eigenschaften auf, die für eine Integration in supraleitenden Bauelementen mit $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ vorteilhaft sind. Es enthält anders wie beispielsweise SrTiO_3 oder LaAlO_3 nur Ionen, die praktisch bei einer Diffusion in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ keine schädigende Wirkung haben. Zudem kann BaTbO_3 mit $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ nahezu defektfreie Grenzflächen bilden, die die supraleitenden Eigenschaften des Supraleiters nur wenig stören. Im Gegensatz zu $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ zeigt BaTbO_3 einen hohen spezifischen Widerstand und eine hohe elektrische Durchbruchfeldstärke. Aufgrund der genannten Eigenschaft ist BaTbO_3 ein aussichtsreiches Material, um die Entwicklung von elektronischen Bauelementen aus $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ zu verbessern.

Anhang A

Die Targetpräparation

Es folgt eine Beschreibung der Targetpräparation, wie sie in dieser Arbeit durchgeführt wurde. Ausnahmslos wurden in dieser Arbeit kommerzielle Targets der Firma Hitec [60] verwendet. Sie waren in der Regel 5-6 mm dick. Um eine gute Kühlung der Targets während des Sputterbetriebs zu ermöglichen, wurden die Targets mit einer Fadensäge durchgesägt. Neben einer besseren Kühlung, hatte dieses den Vorteil, daß man aus einem dicken Target, zwei dünnere Targets erhielt. Nach dem Sägen und einem Ausheizen des Targets bei 800 °C, wurde die Seite des Targets, welche auf der Kathode befestigt werden sollte, mit einer etwa 20 µm dicken Silberschicht bedampft. Nach erneutem Ausheizen, jetzt im Sauerstoffflußofen bei 800 °C, konnte das Target auf die Kathode aus Silber aufgesintert werden. Hierzu wurde eine spezielle Silberpaste [61] verwendet, welche sowohl auf die Kathode, als auch auf die mit Silber bedampften Seite des Targets dünn aufgetragen wurde. Anschließend wurden beide Teile zusammengepresst. Es folgte ein weiterer Heizvorgang bei 800 °C, bei dem Target und Silberhalter zusammengesintert wurden. Während dieses Heizvorgangs konnten die organischen Bestandteile aus der Silberpaste entweichen. Gegenüber dem sonst verwendeten Silberleitkleber [62] bietet dieses Verfahren den Vorteil, daß die Verbindung zwischen Target und Kathode keine organischen Substanzen mehr enthält. Nach dem Schleifen der Targetoberfläche und einer letzten Reinigung im Ethanolbad war das Target fertig zum Einbau in die Sputteranlage.

Anhang B

Herstellung von Dünnschichten

Das zu beschichtende Substrat wurde nach der Reinigung in Aceton, Ethanol und destilliertem Wasser auf die Heizplatte gelegt. Nach mehrmaligem Fluten der Sputterkammer mit reinem Sauerstoff und Abpumpen wurde die Heizertemperatur T_H mit einer Heizrate von $40\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ auf den gewünschten Wert hochgefahren. Dabei wurde in der Kammer unter ständigem Sauerstoffzufluß und gleichzeitigem Pumpen mit der Absorptionspumpe ein Sauerstoffdruck von einigen mbar eingestellt. Hatte der Heizer seine Endtemperatur erreicht, konnte das Plasma, wie im *Abschnitt 3.2.2.* erläutert, gezündet werden.

Die direkte Deposition auf dem Substrat wurde zunächst durch eine Blende verhindert. Nachdem die 4 Sputterparameter (Sauerstoffdruck, Heizertemperatur, Abstand Target-Substrat und Sputterstrom) auf die gewünschten Werte eingestellt waren, wurde zunächst 15 Minuten lang vorgesputtert. Dieses diente dazu, die Targetoberfläche von Reaktionsprodukten, die sich durch den Kontakt mit der Laboratmosphäre gebildet haben könnten, zu reinigen. Da sämtliche Sputteranlagen nicht in gesonderten Reinräumen standen, war das Vorsputtern unerläßlich. Durch Wegziehen der Blende (Shutter) begann die Deposition des Substrates.

Für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ und $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ betrug die Depositionsrate etwa 60 nm/h , für Isolatoren, die ja mit Hochfrequenz (RF-Sputtern) gesputtert werden müssen, war die Rate mit etwa 20 nm/h deutlich kleiner. Während der Deposition, die durchaus mehrere Stunden in Anspruch genommen hat, wurden mehrmals in der Stunde die Sputterparameter, insbesondere der Druck in der Kammer nachgeregelt.

Die Deposition endete mit dem Verschieben der Blende. In der Regel wurde nun bei unverändertem Druck der Heizer mit $40\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ abgekühlt. Ist $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ gesputtert worden, wurde der Kühlvorgang bei $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ für fünf Minuten unterbrochen, und die Sputterkammer zur Beladung der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Schicht mit Sauerstoff auf ca. 1 bar geflutet. Anschließend wurde der Kühlvorgang fortgesetzt. Bei einer Heizertemperatur von etwa $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde das Substrat von der Ofenplatte entfernt. Der Beschichtungsvorgang war abgeschlossen und konnte von neuem beginnen.

Anhang C

Mikrostrukturierung

Die Herstellung von Bauelementen umfaßt neben der Deposition des Schichtsystems mehrere Strukturierungsschritte, in denen dem Schichtsystem eine für das jeweilige Bauelement charakteristische Struktur aufgeprägt wird. Die Mikrostrukturierung setzt sich im wesentlichen aus zwei Prozessen zusammen, der *Photolithographie* und der *Ätzung*. Aufgabe der Photolithographie ist es, auf dem Schichtsystem eine aus Photolack bestehende Ätzmaske mit einer bestimmten Struktur aufzutragen. Das Ergebnis ist eine Dünnschicht, deren Oberfläche entsprechend der Lackstruktur nur teilweise mit Photolack bedeckt ist. Im anschließenden Ätzprozeß werden die Dünnschichtbereiche ohne Photolack vom Substrat abgeätzt, während die durch Photolack geschützten Bereiche nicht angegriffen werden, also auf dem Substrat stehen bleiben.

C.1. Die Photolithographie

Zunächst wird auf der Dünnschicht der Photolack aufgetragen und dann ausgehärtet. Auf einem Quarzglassträger befindet sich eine Chrommaske, deren Struktur auf die Lackschicht übertragen wird. Solch eine Maske wird auf die mit Lack versehene Dünnschicht gepreßt, und der Lack mit einer entsprechenden Lampe, die sich über den Quarzglassträger befindet, belichtet. Durch die Schattenwirkung der mit Chrom versehene Bereiche des Quarzglassträgers werden nur Bereiche des Photolacks belichtet, über denen sich kein Chrom befindet. Anschließend wird der Quarzglassträger entfernt und die Lackschicht entwickelt. Man unterscheidet hierfür zwei Verfahren, den Normalprozeß und den Umkehrprozeß. Bei dem Normalprozeß werden während der Entwicklung diejenigen Lackbereiche von der Dünnschicht entfernt, welche während der Belichtung tatsächlich mit dem Licht der Lampe bestrahlt worden sind. Die von der Chrommaske geschützten Lackbereiche werden von dem Entwickler nicht angegriffen. Für den Umkehrprozeß verhält es sich genau umgekehrt. Hier entfernt der Entwickler diejenigen Lackbereiche, die während der Belichtung nicht mit Licht bestrahlt worden sind, hingegen bleiben die belichteten Lackbereiche auf der Dünnschicht. Welcher Prozeß, also Normal- oder Umkehrprozeß, ablaufen soll, wird durch die Auswahl des Photolacks und des zugehörigen Entwicklers festgelegt. Nach der Entwicklung ist die Struktur der Chrommaske auf die Lackschicht übertragen worden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ausschließlich ein Elektronenstrahllack, kurz PMMA [63], als Photolack verwendet, der zusammen mit dem Entwickler [64] den Normalprozeß der Photolithographie ermöglichte. Vorteilhaft war hierbei, daß der PMMA-Lack nicht mit Tageslicht belichtet werden konnte, und daher keine spezielle Beleuchtung während der gesamten Strukturierung notwendig war. Der PMMA-Lack wurde mittels einer Lackschleuder auf das Substrat aufgetragen und anschließend bei einer Temperatur von 130 °C auf einer Ofenplatte ausgeheizt. Die Belichtung erfolgte durch eine 15 Minuten lange Bestrahlung mit dem harten UV-Licht einer Quecksilberdampfampe [65]. Anschließend wurde die Lackschicht im Entwicklerbad 10 s lang entwickelt. Nach dem Ätzprozeß wurde der Lack im Acetonbad abgelöst.

C.2. Der Ätzprozeß

Für die Ätzung stehen mehrere Verfahren zur Verfügung, wobei man grundsätzlich zwischen chemischer Ätzung und Ionenstrahlätzung unterscheidet.

Chemische Ätzung

Zur Erzeugung flacher Rampen werden die mit der Lackmaske versehene Dünnschicht in einer 0,3 prozentigen Brom-Ethanol-Lösung gelegt. Für eine 150 nm dicke $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Schicht beträgt die Ätzzeit etwa 1,5 min. Hierbei findet eine Unterätzung von etwa 3 μm statt. Mit anderen Worten, die vom Lack bedeckten Bereiche der Dünnschicht werden zur Ausbildung der Rampe an ihren Rändern abgeätzt. Für eine Doppelschicht bestehend aus 150 nm $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ auf 150 nm $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ entsteht ein Rampenwinkel von etwa 3°, wie an mit Elektronenmikroskopie untersuchten Proben hervorging [163]. Vasquez et al. [66] konnten mittels XPS an mit Brom-Ethanol geätzten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Strukturen nachweisen, daß diese höchstens in der obersten Atomlage geschädigt waren.

Ionenstrahlätzen

Das Ionenstrahlätzen wurde mit Ar-Ionen durchgeführt. Die Beschleunigungsspannung betrug 300 V. Das Substrat wurde auf einem wassergekühlten Kupferhalter fest geklemmt. Die Ätzzeit betrug für eine 150 nm dicke $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Schicht etwa 6 Minuten.

C.3. Experimentelle Durchführung der Strukturierung

Die Strukturierung wurde in einer sogenannten *Flow-Box* [67] durchgeführt. Dieses war ein mit schweren Kunststoffvorhängen versehenes, etwa 3 m² großes Stahlgestell, in dem ein kontinuierlicher, vertikaler Luftstrom von unten nach oben für eine staubfreie Arbeitsumgebung sorgte. In dieser Flow-Box befand sich die Lackschleuder, der Maskaligner [68] für die Justage der Masken, Kleinstmengen von Chemikalien wie Aceton, Ethanol, PMMA-Photolack und Entwickler, eine Ofenplatte und ein Mikroskop mit einer vierzigfachen Vergrößerung.

Anhang D

Herstellung eines Josephson-Kontaktes

Die Herstellung der supraleitenden Brücken, der Feldeffektbauelemente und der Josephson-Kontakte umfaßt neben der Deposition von Schichtsystemen mehrere Strukturierungsschritte, bei denen die Struktur der Bauelemente auf die Dünnschicht übertragen wird.

Wesentliche Apparaturen, wie Ionenätzkanone, Maskaligner und die im *Abschnitt 3.3* beschriebene Dreikopfputteranlage wurden im Rahmen dieser Arbeit aufgebaut, in Betrieb genommen und weiterentwickelt. Dabei konnte oftmals erst nach einigen Experimentieren und Optimieren eine reibungslose Arbeitsweise mit den Apparaturen sichergestellt werden. Der gesamte Herstellungsprozeß umfaßte darüberhinaus eine Vielzahl von handelsüblichen Geräten, wie Membranpumpen, Spannungsgeräte, Mikrowellenofen und Temperaturregler.

Betrachtet man alle Arbeitsgänge zur Herstellung eines Josephson-Kontakts zusammen - ausgehend von der Reinigung der Substrate bis zum Kontaktieren des fertigen Bauelements - ergibt sich eine Herstellungskette, die aus weit über fünfzig Einzelschritten besteht. Es folgt eine Auflistung der für die Herstellung eines Josephson-Kontakts notwendigen Arbeitsvorgänge, wobei beispielsweise kontrollierende oder sich wiederholende Arbeitsschritte nicht genannt sind.

Arbeitsvorgänge zur Herstellung eines Josephson-Kontakts:

1. Substrat reinigen
2. eine $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Schicht (Grundelektrode) und eine BaTbO_3 -Schicht (Isolation) auf dem Substrat deponieren
3. PMMA-Lack aufschleudern und bei 130 °C etwa 3 Minuten ausheizen
4. Entfernen des Lacks vom Randbereich der Dünnschicht durch Photolithographie
5. Nicht vom Entwickler entfernte Lackreste am Substratrand mechanisch mit einer Pinzette vorsichtig unter dem Mikroskop entfernen
6. Strukturierung der Lackschicht für die Grundelektrode mit Photolithographie,
1. Strukturierungsschritt
7. Chemische Ätzung der Rampe in einer Brom-Ethanol-Lösung, anschließend die Ätzung im Ethanolbad schnellstmöglich beenden
8. Entfernung der strukturierten Lackschicht im Acetonbad

9. Reinigung des Substrats in Methanol
10. Einbau des Substrats in die Sauerstoffbeladungsapparatur und Reinigung der Dünnschicht im Mikrowellenplasma
11. Einbau des Substrats in die Sputteranlage und Deposition von Barriere und Deckelektrode
12. Strukturierung der Deckelektrode mit Photolithographie, 2. *Strukturierungsschritt*
13. Einbau des mit strukturiertem Photolack versehenen Substrats in die Ionenkanone und Ätzung der Deckelektrode
14. Entfernen des Photolacks im Acetonbad
15. Strukturierung der Meßkontakte mit Photolithographie, 3. *Strukturierungsschritt*
16. Ätzung der Meßkontakte in einer Brom-Ethanol-Lösung.
17. Besputtern der Meßkontakte mit Gold
18. Bonden des Bauelements
19. Elektrische Charakterisierung des Josephson-Kontaktes.

Anhang E

Die Sauerstoffbeladungsapparatur

Der Sauerstoffgehalt vieler Hochtemperatursupraleiter ist maßgebend für das Auftreten und die Güte ihrer supraleitenden Eigenschaften. Dieses ist am Beispiel von $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$, Kapitel 5, und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, Kapitel 1, in dieser Arbeit dargestellt. Während der Sauerstoffentzug meist durch Erhitzen im Vakuum erreicht werden kann, ist die Beladung, also das Hinzufügen von Sauerstoff schwieriger. Eine Möglichkeit stellt die Anwendung von Sauerstoffhochdruck dar, was jedoch experimentell aufwendig ist. Es hat sich gezeigt, daß eine starke Beladung aber auch im Niederdruckbereich bei verhältnismäßig geringen Temperaturen möglich ist. Dazu wird der Sauerstoff atomar angeboten, man spricht dann vom *aktiviertem Sauerstoff*.

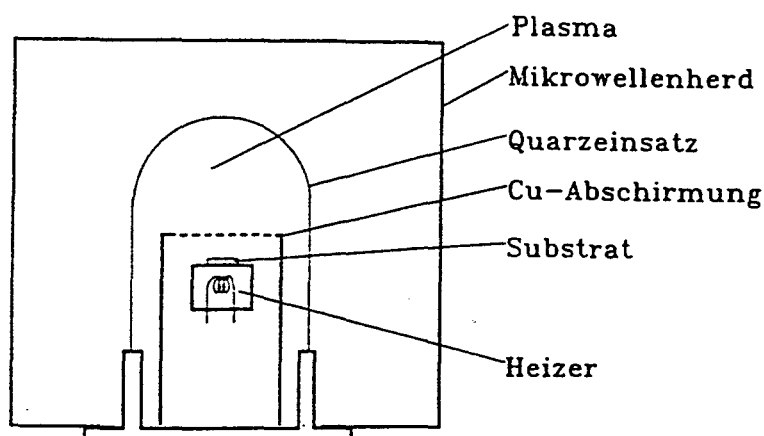


Abb. 82 Schematische Darstellung der Sauerstoffbeladungskammer.

Abb. 82 zeigt die Sauerstoffbeladungsapparatur nach Poppe und Mitarbeitern [69]. Die Beladung erfolgt in einem evakuierbaren Quarzglasgefäß. In diesem befindet sich, vom Plasma durch ein vergoldetes Kupfergitter abgeschirmt, die zu beladene Dünnschicht auf einem Substratofen. Das Quarzglasgefäß ist im Innern eines geringfügig modifizierten, handelsüblichen Mikrowellenofens befestigt. Nicht eingezeichnet sind der Gaszufluß und der Pumpstutzen. Über ein Dosierventil kann der Sauerstoffdruck im Bereich zwischen 10^{-3} mbar und 1000 mbar eingestellt werden. Der Gasfluß beträgt etwa $1 \text{ cm}^3\text{s}^{-1}\text{bar}^{-1}$. Wird der Mikrowellenofen eingeschaltet, und ein Druck von einigen mbar im Quarzglasgefäß eingestellt, wird dort durch das elektromagnetische Hochfrequenzfeld ein violett leuchtendes Plasma gezündet. Der im Plasma erzeugte, atomare Sauerstoff gelangt durch das Kupfergitter zur Dünnschicht, in die er eindiffundieren kann. Auf diese Weise kann eine $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Dünnschicht, bei etwa 500°C mit atomarem Sauerstoff aus einem Mikrowellenplasma in 1 mbar, weit höher beladen werden, als im molekularem Sauerstoff bei 1 bar [69]. In Kapitel 5 dieser Arbeit wird gezeigt, daß $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ mit atomarem Sauerstoff so stark beladen werden kann, das es supraleitend wird, während eine Behandlung in molekularem Sauerstoff, bei 1 bar und bei annähernd gleicher Temperatur, das halbleitende Verhalten von $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ kaum verändert.

Anhang F

Substratmaterialien

Für ein epitaktisches Wachstum von Hochtemperatursupraleitern sind folgende Eigenschaften des Substratmaterials unentbehrlich.

- es darf an der Grenzfläche zwischen Substrat und aufzuwachsender Phase keine chemische Reaktion oder Interdiffusion stattfinden. Da die Ofentemperatur während der Deposition bis zu 900 °C beträgt, können z. B. Silizium oder GaAs nicht direkt als Substrat verwendet werden.
- Die Gitterfehlانpassung, definiert als

$$\Gamma = \frac{|d_{Phase} - d_{Substrat}|}{d_{Phase}} \quad (1)$$

sollte nur wenige Prozent betragen

- Um Rißbildung in der aufgetragenen Schicht zu vermeiden, darf die Differenz zwischen den thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Substrat und Phase über den für die Schichtherstellung notwendigen Temperaturbereich nicht sehr groß sein.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden ausschließlich aus der Literatur bekannte Substratmaterialien wie SrTiO_3 , LaAlO_3 und MgO verwendet. Die Abmessungen der Substrate betrugen $10 \times 10 \times 1$ mm, sie waren im Falle von SrTiO_3 und LaAlO_3 beidseitig poliert, während MgO -Substrate einseitig poliert waren. SrTiO_3 und LaAlO_3 wurden von Crystec [70], MgO von Escete [71] bezogen. Eine ausführliche Übersicht der zur Deposition von Hochtemperatursupraleitern zur Zeit verwendeten Substratmaterialien findet sich in [72].

Bibliographie

- [1] J. G. Bednorz, K. A. Müller; Z. Phys. B **64**, 189 (1986).
- [2] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. H. Huang, Y. Q. Wang, C. W. Chu; Phys. Rev. Lett. **58**, 908 (1987).
- [3] R. J. Cava, A. W. Hewat, E. A. Hewat, B. Batlogg, M. Marezio, K. M. Rabe, J. J. Krajewski, W. F. Peck, L. W. Rupp; Physica C **165**, 419 (1990).
- [4] W. Buckel in *"Supraleitung, Grundlagen und Anwendungen"*, 4. Auflage, Physik Verlag Weinheim (1991).
- [5] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. A. Higgins, B. H. Loo, D. H. Burns, A. Ibrahim, T. D. Rolin, F. Z. Chien, D. Magnum, C. Y. Huang; Phys. Rev. B **37**, 9765 (1990).
- [6] P. Karen, H. Fjellvag, A. Kjekshus, A. F. Andresen; J. Solid State Chem. **92**, 57 (1991).
- [7] K. Okai; Jpn. J. Appl. Phys. **29**, L2180 (1990).
- [8] S. A. Sunshine, L. F. Schneemeyer, T. Siegrist, D. C. Douglass, J. V. Waszczak, R. J. Cava, E. M. Gyorgy, D. W. Murphy; Chem. Mater. **1**, 331 (1989).
- [9] Y. Zhao, F. Shi, H. K. Liu, C. Andrikidis, S. X. Dou, Physica C **212**, 451 (1993).
- [10] S. J. Wu, D. H. Chen, T. W. Liu, C. H. Cheng, C. T. Chang, S. R. Sheen, M. K. Wu; Physica C **226**, 37 (1994).
- [11] P. R. Slater, C. Greaves, Physica C **180**, 299 (1991).
- [12] Y. Oda, N. Kawaji, H. Fujita, H. Toyoda, K. Asayama; J. Phys. Soc. Jpn. **57**, 4079 (1988).
- [13] G. Xiao, M. Z. Cieplak, D. Musser, A. Gavrin, F. H. Streitz, C. L. Chien, J. J. Rhyne, J. A. Gotaas; Nature **322**, 238 (1988).
- [14] J. M. Tarascon, P. Barboux, P. F. Miceli, L. H. Greene, G. W. Hull; Phys. Rev. **B37**, 7458 (1988).
- [15] G. Roth, G. Heger, B. Renker, J. Pannetier, V. Caignaert, M. Hervieu, B. Baveau, Z. Phys. **74**, 43 (1988) und Physica C **153-155**, 972 (1988).
- [16] G. Xiao, M. Z. Cieplak, A. Gavrin, F. H. Streitz, A. Bakhsai, C. L. Chien; Phys. Rev. Lett. **60**, 1446 (1988).
- [17] Y. Maeno, T. Fujita; In *Novel Superconductivity*, ed. by S. A. Wolf, V. Kresin (Plenum, New York 1987) p. 1073.

- [18] M. Ishikawa, T. Takabatake, A. Tohdake, Y. Nakazawa, T. Shibuya, K. Koga, *Physica C* **153-155**, 890 (1988).
- [19] F. Deslandes, H. Jagidoux, M. Matici, B. Raveau; *Physica C* **153-155**, 1532 (1988).
- [20] J.-M. Tarscon, P. Barboux, P. F. Micelli, L. H. Greene, G. W. Hull, M. Eibschutz, S. A. Sunshine; *Phys. Rev. B* **37**, 7458 (1988).
- [21] K. N. Yang, B. W. Lee, M. B. Maple, S. S. Laderman; *Appl. Phys. A* **46**, 229 (1988).
- [22] L. F. Schneemeyer, J. V. Waszczak, S. M. Zohorak, R. B. van Dover, T. Siegrist; *Mater. Res. Bull.* **22**, 1467 (1987).
- [23] G. Cao, J. W. O'Reilly, J. E. Crow; *J. Appl. Phys.* **75**, 6329 (1994).
- [24] C. R. Fincher, G. B. Blanchet; *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2902 (1991).
- [25] H. B. Radousky; *J. Mater. Res.* **7**, L18 (1992).
- [26] H. A. Blackstead, J. D. Dow; *Phys. Rev. B* **51**, 11830 (1995).
- [27] Z. Zou, K. Oka, T. Ito, Y. Nishihara; *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, L18 (1997).
- [28] U. Poppe; Forschungszentrum Jülich, private Mitteilung.
- [29] B. D. Josephson; *Phys. Lett.* **1**, 251 (1962).
B. D. Josephson; *Rev. Mod. Phys.* **36**, 216 (1964).
B. D. Josephson; *Adv. Phys.* **14**, 419 (1965).
- [30] S. Shapiro, P. H. Smith, J. Nicol, J. L. Miles, P. F. Strong; *IBM J. Res. and Develop.* **6**, 34-43 (1962).
S. Shapiro; *Phys. Rev. Lett.* **11**, 80-82 (1963).
S. Shapiro; A. R. Janus, S. Holly; *Rev. Mod. Phys.* **36**, 223-225 (1964).
- [31] V. Ambegaokar, A. Baratoff; *Phys. Rev. Lett.* **10**, 486 (1963). Errata, *Phys. Rev. Lett.* **11**, 104 (1963).
V. Ambegaokar, A. Baratoff; *Phys. Rev. Lett.* **22**, 1364 (1969).
- [32] W. C. Stewart; *Appl. Phys. Lett.* **12**, 277 (1986).
- [33] D. E. McCumber; *J. Appl. Phys.* **39**, 3113 (1968).
- [34] A. Barone, G. Paternó; *Physics and Applications of the Josephson Effect*, John Wiley & Sons, New York 1982, 123ff.
T. Van Duzer, C. W. Turner; *Principles of Superconductive Devices and Circuits*; Elsevier North Holland, Amsterdam 1981, 175ff.
- [35] N. R. Werthamer; *Phys. Rev.* **132**, 2440 (1963).

- [36] P. G. De Gennes; Phys. Lett. **5**, 22 (1963).
P. G. De Gennes; Rev. Mod. Phys. **36**, 225 (1964).
P. G. De Gennes; Superconductivity of Metals and Alloys, Benjamin, New York, 1966.
- [37] M. Y. Kupriyanov, K. K. Likharev; IEEE Trans. Mag. **27**, 2460 (1991).
- [38] A. W. Kleinsasser in *"The New Superconducting Electronics"*, Kluwer Academic Publishers, S. 249 ff.
- [39] B. Y. Shapiro; Solid State Commun. **53**, 673 (1985).
- [40] R. E. Glover, M. D. Sherrill; Phys. Rev. Lett. **5**, 248 (1960).
- [41] T. M. Mishonov; Phys. Rev. Lett. **67**, 3195 (1991). A. Fiory, A. F. Hebard, R. H. Eick, P. M. Mankiewich, M. L. O'Malley; Phys. Rev. Lett. **65**, 3441 (1990).
- [42] R. P. Huebner, C. C. Tsuei, D. M. News; Phys. Bl. **50**, 163 (1994).
- [43] J. Mannhart; Supercond. Sci. Technol. **9**, 49 (1996).
- [44] B. Roas, G. Endres, L. Schultz; Appl. Phys. Lett. **53**, 1557 (1989).
- [45] N. G. Chew, S. W. Goodyear, J. A. Edwards, J. S. Satchell, R. G. Humphreys; Appl. Phys. Lett. **57**, 2016 (1990).
- [46] K. Shimura, Y. Daitoh, Y. Yano, T. Terashima, Y. Bando, Y. Matsuda, S. Komiyama; Physica C **228**, 91, (1994).
- [47] Y. Q. Li, J. Zhao, C. S. Chern, W. Huang, G. A. Kulesha, P. Lu, B. Gallois, P. Norris, B. Kear, F. Cosandey; Appl. Phys. Lett. **58**, 648 (1991).
- [48] G. Linker, X. X. Xi, O. Meyer, Q. Li, J. Geerk; Solid State Comm. **69**, 249 (1989).
- [49] "Elektrokeramische Materialien - Grundlagen und Anwendung", 26. IFF-Ferienkurs am Forschungszentrum Jülich (1995), p. B4.1-38/B5.1-16; ISBN 3-89336-146-4.
- [50] B. Chapman, "Glow Discharge Process - Sputtering and Plasma Etching", John Wiley & Sons, New York, 1980.
- [51] K. Reichelt; Vakuum-Technik **24**, 1 (1975).
- [52] W. Kruger, A. Scharmann; Z. Phys. **237**, 263 (1970).
- [53] H. Oechsner, Appl. Phys. Lett. **8**, 189 (1975).
- [54] U. Poppe, J. Schubert, R. R. Arons, W. Evers, Ch. Freiburg, W. Reichert, K. Schmidt, W. Sybertz, K. Urban; Solid State Comm. **66**, 661 (1988).

- [55] U. Poppe, N. Klein, U. Dähne, H. Soltner, C. L. Jia, B. Kabius, K. Urban, A. Lubig, K. Schmidt, S. Hensen, S. Orbach, G. Müller, H. Piel; J. Appl. Phys. **71**, 5572 (1992).
- [56] R. Hojczyk; Diplomarbeit, RWTH Aachen (1994), S. 13.
- [57] S. M. Rossnagel; in "Multicomponent and Multilayered Thin Films for Advanced Microtechnologies: Techniques, Fundamentals and devices", p. 1, O. Auciello and J. Engemann (eds.), Kluwer Academic Publishers 1993.
- [58] H. Soltner; "Herstellung von Isolationsschichten durch Sauerstoff-Hochdruckputtern: Grundlagen, Technik und Anwendung", Dissertation, RWTH Aachen (1993); KFA-Jülich, JÜL-2918, ISSN 0944-2952.
- [59] H. Soltner; private Mitteilung, Forschungszentrum Jülich (1993).
- [60] HiTec-Materials, Dr. Ing. Keschtkar GmbH & Co. KG, Postfach 3666, 76021 Karlsruhe; Ansprechpartnet: Herr Dr. Krause, zertifiziert nach ISO 9001.
- [61] SPI Supplies Div. of Structure Probe Inc., P.O. Box 656, West Chester, PA 19381-0656, USA; Lieferung nur nach Vorkasse.
- [62] Hereaus GmbH, Karlsruhe.
- [63] Allresist GmbH; PMMA AR-P661 (600K).
- [64] Allresist GmbH, Entwickler AR600-55.
- [65] OSRAM GmbH; Quecksilberdampfampe vom Typ HLX 64634, 15 V - 150 W.
- [66] R. P. Vasquez, M. C. Foot, B. D. Hunt; Appl. Phys. Lett. **54**, 1060 (1989).
- [67] Arbeitskabine 1,3 × 1,9 m; Reinheitsstufe: Klasse 100 nach US-Federal-Standard 209b bzw. Klasse 3 nach VDI-Richtlinie 2083.
- [68] Cobilt Maskaligner, Modell CA 2020; K & W GmbH, Hackerstr. 18a, D-85764 Oberschleißheim.
- [69] M. I. Faley, U. Poppe, H. Soltner, U. Dähne, N. Klein, H. Schulz, W. Evers, K. Urban; Contribution to the Applied Superconductivity Conference, Chicago, USA, Aug. 1992; IEEE Transaction on Applied Superconductivity **3**, 1082 (1993).
- [70] CrysTec GmbH, Köpenicker Str. 325, D-12555 Berlin, Ansprechpartner: Herr Peters.
- [71] ESCETE, P.O. Box 3896, NL-7500 DW Enschede, The Netherlands; Ansrechpartner: Herr Droste.
- [72] J. M. Philips; J. Appl. Phys. **79**, 1829 (1996).

- [73] W. K. Chu, J. W. Mayer, M. A. Nicolet; *Backscattering Spectrometry*, Academic Press, New York 1978.
- [74] J. F. Ziegler, W. K. Chu; *Atomic Data Nuclear Data Tables* **13**, 481 (1974).
- [75] L. R. Doolittle; *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Rev B* **9**, 344-351 (1985).
- [76] K. Schmidt; ISI KFA Jülich, private Mitteilung (1993).
- [77] S. Mantl; 17. IFF-Ferienkurs 1986, Forschungszentrum Jülich GmbH
- [78] Rich. Seiffert & Co. GmbH; Röntgenwerk Bogenstr. 41, 2070 Ahrensburg.
- [79] A. Guinier; *X-Ray Diffraction*, W. H. Freeman & Co., London 1963.
- [80] *Int. Tab. for X-Ray Crystallography*, Bd. IV, 1974 modifiziert wie bei NBS, nach R. D. Deslattes, A. Henius; *Phys. Rev. Lett.* **31**, 972 (1973).
- [81] J. W. Seo; Diplomarbeit, RWTH Aachen 1992.
- [82] K. Urban, B. Kabius; 20. IFF-Ferienkurs 1989, Forschungszentrum Jülich GmbH.
- [83] L. J. van der Pauw; *Phillips Technical Review* **20**, 230-236 (1958/59).
- [84] C. Rial, E. Morán, M. A. Alario-Franco, U. Amador, N. H. Andersen; *Physica C* **278**, 122 (1997).
- [85] C. Humphreys, A. Gabriel; *Phys. Rev. Lett.* **57**, 903 (1992).
- [86] H. Takagi, T. Ido, S. Ishibashi, M. Uota, S. Uchida, Y. Tokura; *Phys. Rev. B* **40**, 2254 (1990).
- [87] P. M. Grant, S. Parkin, V. Y. Lee, E. M. Engler, M. L. Ramirez, J. E. Vazquez, G. Lim, R. D. Jacowitz und R. L. Greene; *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2482 (1987).
- [88] A. Wattiaux, J. C. Park, J. C. Grenier, M. Pouchard, C. R. Acad. Sci. Ser. 2 **310**, 1047 (1990).
- [89] F. C. Chou, D. C. Johnston, S-W. Cheong, P. C. Canfield; *Physica C* **216**, 66-76 (1993).
- [90] J. E. Schirber, B. Morosin, R. M. Merrill, P. F. Hlava, E. L. Ginley, *Physica C* **152**, 121 (1988)
- [91] J. Zhou, S. Sinha, J. B. Goodenough; *Phys. Rev. B* **39**, 12231 (1989).
- [92] P. Rudolf, R. Schöllhorn; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1158-1160 (1992).
- [93] F. C. Chou, J. H. Cho, D. C. Johnston; *Physica C* **197**, 303-314 (1992)

- [94] J. D. Jorgensen, P. G. Radaelli, H. Shaked, J. L. Wagner, B. A. Hunter, J. F. Mitchell, R. L. Hitterman, D. G. Hinks; *J. Superconductivity* **7**, 145 (1994).
- [95] P. G. Radaelli, J. D. Jorgensen, A. J. Schultz, B. A. Hunter, J. L. Wagner, F. C. Chou, D. C. Johnston; *Phys. Rev. B* **48**, 499 (1993).
- [96] J. D. Jorgensen, B. Dabrowski, S. Pei, D. R. Richards, D. G. Hinks; *Phys. Rev B* **40**, 2187 (1989).
- [97] C. Chaillot, J. Chenaves, S. W. Cheong, Z. Fisk, M. Marezio, B. Morosin, J. E. Schirber; *Physica C* **158**, 87 (1990).
- [98] J. C. Grenier, A. Wattiaux, A. Demourgues, M. Pouchard, P. Hagenmuller; *Solid State Ionics* **63**, 825 (1993)
- [99] P. G. Radaelli, J. D. Jorgensen, R. Kleb, B. A. Hunter, F. C. Chou, D. C. Johnston; *Phys. Rev. B* **49**, 6239 (1993).
- [100] E. T. Ahrens, A. P. Reyes, P. C. Hammel, J. D. Thompson, P. C. Canfield, Z. Fisk, J. E. Schirber; *Physica C* **212**, 317-322 (1993).
- [101] J. Ryder, P. A. Midgley, R. Exley, R. J. Beynon, D. L. Yutes, J. A. Wilson; *Physica C* **173**, 381 (1994).
- [102] R. K. Kremer, E. Sigmund, V. Hizhnyakov, F. Hentsch, A. Simon, K. A. Müller, M. Mehring; *Z. Phys. B* **86**, 319 (1993).
- [103] E. Takayama-Muromachi, A. Navrotsky; *Physica C* **218**, 164 (1993).
- [104] Hitec GmbH; Karlsruhe.
- [105] A. Alimoussa, M. J. Casanove, J. L. Hutchison; *Phil. Mag. A* **76**, 907 (1997).
- [106] P. Prieto; Universität Cali, private Mitteilung (1996).
- [107] H. Soltner; Untersuchung heteroepitaktischer Schichten des Hochtemperatur-Supraleiters $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ mit verschiedenen Isolatormaterialien, hergestellt durch Sauerstoffhochdruckputtern, Dissertation RWTH Aachen, Berichte des Forschungszentrums Jülich Nr. 2918, ISSN 0944-2952 (1994).
- [108] F. Arrouy, J.-P. Locquet, E. J. Williams, E. Mächler, R. Berger, C. Gerber, C. Monroux, J.-C. Grenier, A. Wattiaux; *Phys. Rev. B* **54**, 7512 (1996).
- [109] J.-P. Locquet, E. Mächler; *J. Vac. Sci. Technol. A* **10**, 3100 (1992).
- [110] J.-P. Locquet, C. Gerber, A. Cretton, Y. Jaccard, E. Williams, E. Mächler; *Appl. Phys. A* **57**, 211 (1993).
- [111] N. Murayama, E. Sudo, K. Kani, A. Tsuzuki, S. Kawakami, M. Awano, Y. Torii; *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L1623 (1988).

- [112] A. Ichinose, T. Wada, H. Yamauchi, S. Tanaka; J. Ceram. Soc. Jpn. Inter. Ed. **97**, 1053-1058 (1989).
- [113] M. Bennahmias, J. C. O'Brien, H. B. Radousky, T. J. Goodwin, P. Klaviens, J. M. Link, C. A. Smith, R. N. Shelton; Phys. Rev. B **46**, 11986-11992 (1992).
- [114] B. Hellebrand, X. Z. Wang, P. L. Steger; J. Solid State Chem. **110**, 32 (1994).
- [115] N. Brnicevic, I. Basic, P. Planicic, M. Tonkovic, M. Forsthuber, G. Hilscher, T. Holubar, H. Michor, H. Kirchmayr, G. Schaudy; Appl. Supercond. **1**, 519 (1993).
- [116] L. Bauernfeind, W. Widder, H. F. Braun; Physica C **254**, 151-158 (1995).
- [117] M. A. Benno, L. Soderholm, D. W. Capone, D. G. Hinks, J. D. Jorgensen, J. D. Grace, M. Monroe, I. K. Schuller, C. U. Segre, K. Zhang; Appl. Phys. Lett. **51**, 57 (1987).
- [118] M. Vybornov, W. Perthold, H. Michor, T. Holubar, G. Hilscher, P. Rogl, P. Fischer, M. Davis; Phys. Rev. B **52**, 1389 (1995).
- [119] H. Jhans, S. K. Malik, R. Vijayaraghavan, Physica C **215**, 181 (1993).
- [120] I. D. Brown; J. Solid State Chem. **82**, 122 (1988).
- [121] I. D. Brown, D. Altermatt; Acta Crystallogr. Sect. B **41**, 244 (1985).
- [122] I. D. Brown, R. D. Shannon; Acta Crystallogr. Sect. A **29**, 266 (1973).
- [123] M.-J. Rey, Ph. Dehaudt, J. Joubert, A. W. Hewat; Physica C **167**, 162 (1990).
- [124] P. R. Slater, C. Greaves; Physica C **180**, 299 (1991).
- [125] J. J. Randall and R. Ward, J. Am. Chem. Soc. **81** (1959) 2629.
- [126] J. D. Jorgensen; Physics Today, June 1994, 34.
- [127] R. J. Cava; Science **247**, 656 (1990).
- [128] L. Bauernfeind, 2. Physikalisches Institut der Universität Bayreuth.
- [129] C. T. Rogers, D. E. Morris, F. H. Smith; IEEE Trans. Mag. **27**, 1600 (1990).
- [130] V. M. Goldsmith; Skrifter Norske Videnskaps-Akad. Oslo, I. Mat.-Naturv. Kl. **8**, (1926).
- [131] Landolt-Börnstein; Gruppe III: Kristall- und Festkörperphysik, Bd. 4, Teil a, (1970), S.131 ff.
- [132] F. S. Galasso; "Perovskites and High- T_c -Superconductors", Gordon and Breach 1990.

- [133] R. D. Shannon; *Acta Cryst. A* **32**, 751 (1976).
- [134] A. Hoffmann; *Z. Phys. Chem. B* **28**, 65 (1935).
- [135] A. J. Smith, A. J. E. Welch; *Acta Cryst.* **13**, 653 (1960).
- [136] E. Paletta, R. Hoppe; *Naturwissenschaften* **53**, 611 (1966).
- [137] A. J. Jacobson, B. C. Tofield, B. E. F. Fender; *Acta Cryst. B* **26**, 956 (1972).
- [138] B. C. Tofield, A. J. Jacobson, B. E. F. Fender; *J. Phys. C: Solid State Phys.* **5**, 2887 (1972).
- [139] Y. Hinatsu; *J. Solid State Chem.* **100**, 136 (1992).
- [140] M- Yoshimura, T. Nakamura, T. Sata; *Bull. Tokyo Inst. Technol.* **120**, 13 (1974).
- [141] P. W. Atkins; *Physical Chemistry*, Oxford Uni Press 1994.
- [142] L. Soderholm, G. L. Goodman; *J. Solid State Chem.* **81**, 121 (1989).
F. W. Little, G. van der Laan, R. B. Gregor, E. M. Larson, C. E. Violet, J. Wong; *Phys. Rev. B* **F41F**, 8955 (1990).
- [143] M. Cardona, R. Liu, C. Thomson, M. Bauer, L. Genzel, W. König, A. Whittlin, U. Amador, M. Barahona, F. Fernandez, C. Otero, R. Saez; *Solid State Commun.* **65**, 71 (1988).
M. Yoshida, N. Koshizuka, S. Tanaka; *Phys. Rev. B* **42**, 8760 (1990).
- [144] J. Fink, N. Nücker, H. Romberg, M. Alexander, M. B. Maple, J. J. Neumeier, J. W. Allen; *Phys. Rev. B* **42**, 4823 (1990).
- [145] A. Kebede, C-S. Jee, J. Schwegler, J. E. Crow, T. Mihalisin, G. H. Myer, R. E. Solomon, P. Schlottmann, M. V. Kuric, S. H. Bloom, R. P. Guertin; *Phys. Rev. B* **40**, 4453 (1989).
- [146] J. J. Neumeier, T. Bjornholm, M. B. Maple, I. K. Schuller; *Phys. Rev. B.* **63**, 2516 (1989).
- [147] J. J. Neumeier, T. Bjornholm, M. B. Maple, J. J. Rhyne, G. A. Gotaas; *Physica C* **166**, 191 (1990).
- [148] J. J. Neumeier, T. Bjornholm, M. B. Schuller; *Phys. Rev. Lett.* **63**, 2516 (1989).
- [149] M. Andersson, O. Rapp, Z. Hegedus, T. L. Wen, M. Nygren; *Physica C* **190**, 255 (1992).
- [150] C. Infante, M. K. El Mously, R. Dayal, M. Husain, S. A. Sidiqi, P. Ganguly; *Physica C* **167**, 640 (1990).

- [151] D. P. Norton, D. H. Lowndes, B. C. Sales, J. D. Budai, E. C. Jones, B. C. Chakoumakos; *Phys. Rev. B* **49**, 4182 (1994).
- [152] M. E. López-Morales, D. Ríos-Jara, J. Taguena, R. Escudero, S. Laplaca, A. Bezingue, V. Y. Lee, E. M. Engler, P. Grant; *Phys. Rev. B* **41**, 6655 (1990).
- [153] G. L. Goodman, C-K. Loong, L. Soderholm; *J. Phys., Condensed Matter* **3**, 49 (1991).
- [154] R. Fahrenbacher, T. M. Rice; *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3471 (1993).
- [155] U. Staub, M. R. Antonio, L. Soderholm, M. Guillaume, W. Henggeler, A. Furrer; *Phys. Rev. B* **50**, 7085 (1994).
- [156] R. Pinto, S. C. Purandare, A. S. Tamhane, L. C. Gupta, R. Vijayaraghavan, K. I. Gnanasekar, P. Selman, H. V. Keer; *Appl. Phys. Lett.* **65**, 1296 (1994).
- [157] G. Cao, J. W. O'Reilly, J. E. Crow, R. J. Kennedy, D. H. Nichols; *J. Appl. Phys.* **75**, 6328 (1994).
- [158] G. Cao, F. Freibert, P. F. Henning, S. McCall, M. Sheppard, J. E. Crow; *Physica B* **206 & 207**, 749 (1995).
- [159] R. Hojczyk, C. L. Jia, U. Poppe, K. Urban; *Physica C* **282-287**, 731 (1997).
- [160] Analysenbericht, Zentralabteilung für Chemische Analysen, ZCH-Nr.: 291/96, Bearbeiter: Dr. C. Freiburg; Forschungszentrum Jülich GmbH, 52425 Jülich
- [161] C. L. Jia, R. Hojczyk, U. Poppe, K. Urban; submitted to *Phil. Mag. A*.
- [162] R. Hojczyk, U. Poppe, C. L. Jia, C. Horstmann, R. Dittmann, A. Engelhardt, K. Urban; Konferenzbeitrag zur EUCAS'97, erscheint 1998.
- [163] M. I. Faley, U. Poppe, H. Soltner, C. L. Jia, M. Siegel, K. Urban; *Appl. Phys. Lett.* **63**, 2138 (1993).
- [164] C. L. Jia; private Mitteilung.
- [165] V. Ambegaokar, B. Halperin; *Phys. Rev. Lett.* **22**, 1364 (1969).
- [166] K. K. Likharev, B. T. Ulrich; *Josephson Junction Circuits and Applications*, Izd. Mosk. Universiteta, Moscow, 1978.
- [167] C. Horstmann, P. Leinenbach, R. Dittmann, U. Memmert, U. Hartmann, A. I. Braginsky; *IEEE Transaction on Applied Superconductivity* **7**, 2844 (1997).
- [168] C. Horstmann; Doktorarbeit am Institut für Schicht- und Ionentechnik.
- [169] C. L. Jia; private Mitteilung.

- [170] S. M. Garrison, P. Newman, B. F. Cole, K. Char, R. W. Barton; Appl. Phys. Lett. **58**, 2168 (1991).
- [171] J. A. Alarco, G. Brorsson, Z. G. Ivanov, P. A. Nilsson, E. Olsson, M. Löfgren; Appl. Phys. Lett. **61**, 723 (1992).
- [172] H. Moeckley, S. E. Russek, D. K. Lathrop, R. A. Buhrman, J. Li, J. W. Mayer; Appl. Phys. Lett. **57**, 1687 (1990).
- [173] D. M. Hwang, T. S. Ravi, R. Ramesh, Sui-Wai Chan, C. Y. Chen, L. Nazar, X. D. Wu, A. Inam, T. Venkatesan; Appl. Phys. Lett. **57**, 1690 (1990).
- [174] D. H. Shin, J. Silcox, S. E. Russek, D. K. Lathrop, B. Moeckley, R. A. Buhrman; Appl. Phys. Lett. **57**, 508 (1990).
- [175] M. J. Cima, J. S. Schneider, S. C. Petersen, W. Coblenz; Appl. Phys. Lett. **53**, 710 (1988).
- [176] O. Eibl; Mater. Sci. Eng. B **10**, 305 (1990).
- [177] J. A. Alarco, G. Brorsson, Z. G. Ivanov, P. A. Nilsson, E. Olssen, M. Löfgren; Appl. Phys. Lett. **61**, 723 (1992).
- [178] J. G. Wen, C. Traeholt, H. W. Zandbergen, K. Joosse, E. M. C. M. Reuvekamp, H. Rogalla; Physica C **218**, 29 (1993).
- [179] R. Dömel, C. L. Jia, C. Copetti, G. Ockenfuß, A. I. Braginski; Supercond. Sci. Technol. **7**, 277 (1994).
- [180] C. L. Jia, R. Dömel, K. Urban; Phil. Mag. Letters **69**, 253 (1994).
- [181] R. Ramesh, D. Hwang, T. S. Ravi, A. Inam, T. Venkatesan; Appl. Phys. Lett. **56**, 2243 (1990).
- [182] B. Chenevier, C. Dubourdieu, J. P. . Sénateur, O. Thomas; Physica C **235-240**, 655 (1994).
- [183] H. Soltner, C. L. Jia, U. Poppe, P. Swiatek, K. Urban; Physica C **191**, 1 (1992).
- [184] C. L. Jia, B. Kubius, K. Urban, K. Herrmann, G. J. Cui, J. Schubert, W. Zander, A. I. Braginski, C. Heiden; Physica C **175**, 545 (1991).
- [185] C. S. Chern, S. Liang, Z. Q. Shi; Appl. Phys. Lett. **64**, 3184 (1994).
- [186] J. Talvacchio, M. G. Forrester, B. D. Hunt, J. D. MCCambridge, R. M. Young, X. F. Zhang, D. J. Miller; Proceedings " Applied Superconductivity Conference", 1996, Pittsburgh (USA).
- [187] G. Ockenfuß, R. Wördenweber, T. A. Scherer, R. Unger, W. Jutzi; Physica C **243**, 24 (1995).

- [188] H. Q. Li, D. A. Rudman, R. H. Ono, L. R. Vale, S. H. Liou; Proceedings "Applied Superconductivity Conference", , 1996, Pittsburgh (USA).
- [189] M. I. Faley, U. Poppe, H. Soltner, C. L. Jia, M. Siegel, K. Urban; Appl. Phys. Lett. **63**, 2138 (1993).
- [190] J. J. Kingston, F. C. Wellstood, P. Lerch, A. H. Miklich, J. Clarke; Appl. Phys. Lett. **56**, 189 (1990).
- [191] M.A.A.M. van Wijck, M.A.J. Verhoeven, E.M.C.M. Reuvekamp, G. J. Gerritsma, D.H.A. Blank, H. Rogalla; Appl. Phys. Lett. **68**, 553 (1996).
- [192] T. Schmauder, A. Pfuch, S. Linzen, K. Zach, H.-J. Fuchs, P. Seidel; Supercond. Sci. Technol. **10**, 734 (1994).
- [193] H. Sato, T. Hirata, N. Nakamura, S. R. Gjoen, H. Akoh, S. Takada; Applied Superconductivity, ed, D. Dew-Hughes (Institute of Physics Publishing, Bristol, (1995) Vol. 2, 927.
- [194] H. Sato, R. Miyakawa, N. Nakamura, S. R. Gjoen. H. Akoh, S. Takada; Jpn. J. Appl. Phys. **35**, L311 (1996).
- [195] Y. Boikov, G. Brorsson, T. Claesen, Z. G. Ivanov; Appl. Phys. Lett. **59**, 2606 (1991).
- [196] T. Frey, J. Mannhart, J. G. Bednorz, E. J. Williams; Jpn. J. Appl. Phys. **35**, L384 (1996).
- [197] G. Brorsson, E. Olsson, P. A. Nilsson, T. Claeson; J. Appl. Phys. **75**, 827 (1994).
- [198] K. Shimura, Y. Daitoh, Y. Yano, T. Terashima, Y. Bando, Y. Matsuda, S. Komiyama; Physica C **228**, 91 (1994).
- [199] T. Terashima, K. Shimura, Y. Bando, Y. Matsuda, A. Fujiyama, S. Komiyama; Phys. Rev. Lett. **67**, 1362 (1991).
- [200] V. Talyanski, S. B. Ogale, I. Takeuchi, C. Doughty, V. Venkatesan; Phys. Rev. B **53**, 14575 (1996).
- [201] R. Schneider, R. Auer; Appl. Phys. Lett. **67**, 2075 (1995).
- [202] A. Walkenhorst, C. Doughty, X. X. Xi, Q. Li, C. J. Lobb, S. N. Mao, T. Venkatesan; Phys. Rev. Lett. **69**, 2709 (1992).
- [203] T. Kawahara, N. Sugiuchi, E. Komai, T. Terashima, Y. Bando; Physica C **276**, 127 (1997).
- [204] M.I.Faley, U. Poppe, C. L. Jia, K. Urban; Beitrag zur Applied Superconductivity Conference, Pittsburgh, erscheint in IEEE Transactions on Appl. Supercond.

- [205] K. A. Delin, A. W. Kleinsasser; *Supercond. Sci. Technol.* **9**, 227 (1996).
- [206] Y. M. Boguslavskij, J. Gao, A. J. H. M. Rijnders, D. Terpstra, G. J. Gerritsma, H. Rogalla; *Physica C* **194**, 268 (1992).
- [207] M. Verhoeven; *High- T_c Superconducting Ramp-Type Junctions*, Dissertation Universität Twente, Niederlande, 1996.
- [208] L. Antognazza, K. Char, T. H. Geballe, L. L. H. King, A. W. Sleight; *Appl. Phys. Lett.* **63**, 1005 (1993).
- [209] R. Dömel; *Untersuchung der Transporteigenschaften von SNS-Kontakten mit $SrRuO_3$ -Barriere*, Dissertation Universität Gießen, Berichte des Forschungszentrum Jülich JÜL-3009, 1994, ISSN 0944-2952.
- [210] K. Char, M. S. Colcough, T. H. Geballe, K. E. Meyers; *Appl. Phys. Lett.* **62**, 196 (1993).
- [211] D. K. Chin, T. Van Duzer; *Appl. Phys. Lett.* **58**, 753 (1991).
- [212] K. Char, L. Antognazza, T. H. Geballe; *Appl. Phys. Lett.* **65**, 904 (1994).
- [213] L. Antognazza, B. H. Moeckly, T. H. Geballe, K. Char; *Phys. Rev. B* **52**, 4559 (1995).
- [214] J. B. Barner, B. D. Hunt, M. C. Foote, W. T. Pike, R. P. Vasquez; *Physica C* **207**, 381 (1993).
- [215] D. R. Tiley, J. Tiley in *Superfluidity and Superconductivity*", 3. Auflage, IOP Publishing Ltd 1990, 318 ff.
- [216] V. L. Ginzburg, L. D. Landau; *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **20**, 1064 (1950).
- [217] U. Poppe, P. Prieto, H. Soltner, K. Urban; *Solid State Comm.* **71**, 569 (1989).
- [218] R. P. Robertazzi, R. H. Koch, R. B. Laibowitz, W. J. Gallagher; *Appl. Phys. Lett.* **61**, 711 (1992).
- [219] R. B. Laibowitz, J. Z. Sun, V. Foglietti, W. J. Gallagher, R. H. Koch; *Appl. Phys. Lett.* **64**, 247 (1994).
- [220] D. Grundler, J.-P. Krumme, B. David, O. Dössel; *Appl. Phys. Lett.* **65**, 1841 (1994).
- [221] B. W. Veal, A. P. Paulikas, Y. Hoydoo, H. Shi, Y. Fang, J. W. Downey; *Phys. Rev. B* **42**, 6305 (1990).

- [222] R. H. Ono, J. A. Beall, M. W. Cromar, T. E. Harvey, M. E. Johansson, C. D. Reintsema, D. A. Rudman; *Appl. Phys. Lett.* **59**, 1126 (1991).
- [223] P. A. Rosenthal, E. N. Grossman, R. H. Ono, L. R. Vale; *Appl. Phys. Lett.* **63**, 1984 (1993).
- [224] N. Missert, L. R. Vale, R. H. Ono, C. D. Reintsema, D. A. Rudman, R. E. Thomson, S. J. Berkowitz; *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **5**, 2969 (1995).
- [225] M. A. J. Verhoeven, G. Gerritsma, H. Rogalla, A. A. Golubov; *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **5**, 2095 (1995).
- [226] W. H. Mallison, S. J. Berkowitz, A. S. Hirahara, M. J. Neal, K. Char; *Appl. Phys. Lett.* **68**, 3808 (1996).
- [227] G. Deutscher, R. W. Simon; *J. Appl. Phys.* **69**, 4137 (1990).
- [228] S. A. Vasilchenko, A. I. Gordienko, V. I. Dotsenko, A. P. Isakina, I. F. Kislyak, A. I. Prokhvatilov, M. N. Sorin, N. M. Chaikovskaya; *Supercond. Phys. Chem. Technol.* **4**, 1093 (1991).
- [229] P. K. Mehta, B. D. Padalia, Om Prakash, D. T. Adroja, P. D. Prabhawalkar, N. Venkataramani, S. K. Malik, A. V. Narlikar, *Bull. Mater. Sci.* **14**, 871 (1991).
- [230] R. Gross, B. Mayer; *Physica C* **180**, 235 (1991).
- [231] D. Dimos, P. Chaudhari, J. Mannhart, F. K. LeGoues; *Phys. Rev. Lett.* **61**, 219 (1988).
- [232] T. Terishima, Y. Bando; *Phys. Rev. Lett.* **65**, 684 (1990).
- [233] M. Aindow, D. J. Norris, T. T. Cheng; *Phil. Mag. Lett.* **74**, 267 (1996).

DANKSAGUNG

An dieser Stelle bedanke ich mich herzlich bei allen Mitgliedern des Instituts für Mikrostrukturforschung. Die gute Atmosphäre und Hilfsbereitschaft haben mich immer beflügelt, die eigene wissenschaftliche Arbeit voranzubringen.

Insbesondere danke ich Herrn Prof. K. Urban, daß er mir die Gelegenheit gegeben hat, diese Doktorarbeit in seinem Institut anfertigen zu können. Seine Unterstützung und das Vertrauen in meine Arbeit waren wichtige Erfolgsgaranten.

Herrn Dr. U. Poppe gilt mein besonderer Dank für die gute wissenschaftliche Betreuung, sein Einfallsreichtum und die freundschaftliche Zusammenarbeit. Seine Erfahrungen auf dem Gebiet der Hochtemperatursupraleitung waren ausschlaggebend für viele Ergebnisse.

Von großem Wert waren die von meinem unmittelbaren Vorgänger Herrn Dr. H. Soltner geschaffenen Grundlagen auf dem Gebiet der Schichtherstellung. Zudem hat er mir während der Arbeit mit vielen Ratschlägen geholfen. Für die Einarbeitung in die Supraleitung im Rahmen eines Seminars über Festkörperphysik bedanke ich mich bei Herrn Dr. N. Klein.

Hervorheben möchte ich an dieser Stelle die aktiven Mitarbeiter und ehemaligen Kameraden der Supraleitungsgruppe am Institut für Mikrostrukturforschung, die mit wissenschaftlichem Rat, freundschaftlicher Unterstützung und Tatendrang den Fortgang der Arbeit enorm unterstützt haben. Ich bedanke mich auf dieser Weise bei den Herren Dr. M. Faley, Dr. U. Dähne, Dr. N. Tellmann, Dr. Y. Y. Divin, A. Scholen, M. Winter und W. Lopera. Auch den frischen Mitarbeitern vom *Bosch-Dienst*, Herrn Dr. I. Gosh, Herrn S. Schornstein und Herrn D. Schemion spreche ich meinen Dank für viele anregende Gespräche aus.

Herr H. Schulz hat mir bei vielen Experimenten geholfen, zudem war seine Beherrschung des Mask-aligners bei der Strukturierung der Proben sehr hilfreich. Mit meinem Bürokollegen Herrn C. Zuccaro habe ich viele Diskussionen über die Physik von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ und dem mehrdimensionalen *Laal-Raum* geführt. Da er unter uns Experimentatoren der Theoretiker war, saß ich damit direkt an der *Quelle des Wissens*. Die Anreisen zu diversen Projekttreffen waren durch seine Anwesenheit sehr angenehm. Beiden Kollegen danke ich an dieser Stelle herzlich.

Weiteren Dank gilt Herrn Dr. C. L. Jia. Seine wissenschaftliche Arbeit hat enorm zum Erfolg des neuen Materials BaTbO_3 beigetragen. In den vielen Diskussionen habe ich viel über die Transmissionselektronenmikroskopie gelernt.

Die vielen wissenschaftlichen Gespräche mit Herrn Dr. C. Osthöver waren für das Gelingen zahlreicher Experimente von großem Wert. Zudem habe ich seine Aufmunterungen während dieser Arbeit sehr geschätzt.

Viele experimentelle Aufbauten waren nur durch die Tatkraft und Erfahrung des Herrn W. Evers möglich, der als erfahrenster Mitarbeiter ein unersetzbarer Rückhalt in der Sputtergruppe ist. Auftretende Schwierigkeiten in der elektronischen Datenverarbeitung wurden von Herrn K. H. Graf gebändigt. Beiden sei an dieser Stelle gedankt.

Darüberhinaus gilt mein Dank Frau G. Waßenhoven und Frau R. Schieren für die prompte und gewissenhafte Ausführung der zahlreichen Fotoarbeiten. Frau D. Meertens verdanke ich die vielen SEM-Aufnahmen. Herrn Dr. P. Swiatek danke ich für die Inbetriebnahme des rf-Senders und für das Löten der für die Matchbox erforderlichen Widerstandskette.

Bei Herrn Prof. Dr. P. Prieto und seiner Familie bedanke ich mich für die Gastfreundschaft während meines Aufenthalts an der Universität von Cali (Kolumbien).

Die gute Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe um Frau Dr. R. Dittmann, Institut für Schicht- und Ionentechnik, ermöglichte mir die Charakterisierung der Josephson-Kontakte. Durch die wissenschaftliche Arbeit von Frau C. Horstmann konnte *mein* Barrierenmaterial auch auf *ihren* ionengeätzten Rampen wachsen. Herr A. Engelhardt und Herr B. Ruck haben mir bei der Handhabung des *Meßknechts* geholfen. Allen Mitarbeitern der genannten Arbeitsgruppe sei an dieser Stelle gedankt.

Für die moralische Unterstützung gerade in den schwierigen Phasen der Arbeit bedanke ich mich herzlich bei meiner Frau Patricia und bei meiner Tochter Camilla.

Forschungszentrum Jülich



Jül-3645
März 1999
ISSN 0944-2952